

1908.

LIBRARY
MICHIGAN STATE NORMAL
COLLEGE

№ 10.

P.S.P.

ANNALEN DER P H Y S I K.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREIN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 26. HEFT 5.

DER GANZEN REIHE 331. BANDES 5. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT DREI TAFELN.



LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.
(Ausgegeben am 26. August 1908.)*

Inhalt.

	Seite
1. L. Holborn und F. Henning. Über das Platinthermometer und den Sättigungsdruck des Wasserdampfes zwischen 50 und 200°. (Hierzu Taf. VI, Figg. 2a, b, c, 3a, b; Taf. VII, Fig. 5 und Taf. VIII, Fig. 8.)	883
2. Rudolf H. Weber. Die Bewegung kapillarer Grenzflächen und die Randwinkelgesetze für bewegte, reibende Flüssigkeiten	884
3. Sem Sacland. Über die photographische Wirkung von Metallen und Wasserstoffsuperoxyd (sogenannte Metallstrahlung)	899
4. J. Stark und W. Steubing. Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen im Wasserstoff	918
5. F. Haber. Über feste Elektrolyte, ihre Zersetzung durch den Strom und ihr elektromotorisches Verhalten in galvanischen Ketten	927
6. John Koch. Über die Wellenlänge der Reststrahlen von Gips	974
7. L. Zehnder. Über ein neues Halbschattenpolarimeter	985
8. L. Zehnder. Über die Polarisation des Lichtes bei der Glasreflexion	998
9. Adolf Heydweiller. Über den Induktionsfunken und seine Wirkungsweise	1019
10. F. Paschen. Über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvin im Ultrarot	1029
11. W. v. Ignatowsky. Diffraction und Reflexion, abgeleitet aus den Maxwellschen Gleichungen	1081

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleiherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Seite

833

884

899

918

927

974

985

998

1019

1029

1081

erren
Wien
resse

nd in
nt zu

rbeit
dies
essen
ffen-

.
and-
kfrist
attet.
den
anu-
den
ennau

iptes
itten
nens,

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 26.

1. Über das Platinthermometer und den Sättigungsdruck des Wasserdampfes zwischen 50 und 200°;

von L. Holborn und F. Henning.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Hierzu Taf. VI, Figg. 2 a, b, c, 3 a, b; Taf. VII, Fig. 5 u. Taf. VIII, Fig. 6.)

Das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial über die Abhängigkeit des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes von der Temperatur ist von Henning¹⁾ bearbeitet worden. Er hat Werte für den Sättigungsdruck zwischen 0 und 200° abgeleitet, die auf etwa 0,1° als richtig angesehen werden dürfen. Da jedoch die Einzelwerte selbst bei den zuverlässigsten Beobachtungen Abweichungen von mehreren Zehntel Grad untereinander zeigen, so schien es geboten, neue Messungen anzustellen. Sie erstrecken sich über das Bereich von 50—200°. Innerhalb dieses Gebietes bietet die Druckmessung keine Schwierigkeit; die Genauigkeit der Beobachtung wird hier überall durch den Fehler begrenzt, der in die Temperaturbestimmung eingeht. Wir haben die Genauigkeit von 0,01° angestrebt.

Beobachtet wurde nach der dynamischen Methode: es kamen zwei verschiedene Siedeapparate zur Verwendung, der eine für Überdruck, der andere für Unterdruck.

Die Angaben der Temperatur beziehen sich auf die thermodynamische Skale. Sie beruhen auf Messungen mit Platinwiderständen, die mit dem Stickstoffthermometer bei 150 und 200° verglichen wurden. Zur Festlegung der Temperaturskale sind die Siedepunkte von Naphtalin, Benzophenon und Schwefel mit denselben Thermometern beobachtet worden. Für den letzten Siedepunkt wurde ferner die Abhängigkeit vom Druck zwischen 660 und 860 mm Quecksilber neu bestimmt.

1) F. Henning, Ann. d. Phys. 22. p. 609. 1907.

Für die Messung der Sättigungsdrucke über 100° diente ein offenes Quecksilbermanometer von 12 m Länge zusammen mit einem Barometer, während wir die kleineren Drucke mit einem 1 m langen Manometer bestimmten, dessen Quecksilbersäule unter Vakuum stand, so daß hier das Barometer wegfiel.

I. Die Druckmessung.

1. Das große Manometer.

Beschreibung des Instruments. Das große Manometer ist von Herrn P. Stückrath in Friedenau hergestellt. Es besteht aus einem U-förmigen Rohr, dessen langer Schenkel aus einem 12 m langen Stahlrohr von 6 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke gebildet wird, während der kurze aus einem 45 cm langen Glasrohr besteht, an dessen oberes Ende sich mittels einer aufgekitteten Stahlkappe eine Stahlkapillare von 2 mm innerem Durchmesser setzt. Sie vermittelt die Verbindung zwischen dem Manometer und dem Siedekessel. Der lange Schenkel ist an einer Wand des Observatoriums befestigt und zieht sich durch drei Stockwerke bis nahe unter das Dach. Für diesen Zweck waren schon bei dem Bau des Hauses in den Zwischendecken rechteckige Öffnungen von 70×30 cm vorgesehen.

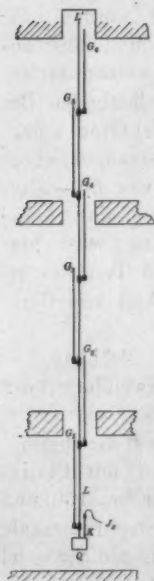


Fig. 1.

Von zwei zu zwei Meter ist das 12 m lange Stahlrohr von Anstichen unterbrochen, an denen sich jedesmal ein 2 m langes kommunizierendes Glasrohr von 7 mm Weite ansetzt, in dem die Kuppe der Quecksilbersäule beobachtet werden kann (in Fig. 1 schematisch dargestellt). Die Verbindungen zwischen dem Stahlrohr und den Glasröhren lassen sich durch Schraubenhähne mit kegelförmigem Verschluss absperren. Man öffnet diejenige Verbindung, die dem jeweiligen Stande der Quecksilbersäule entspricht und schließt die Verbindung, wenn das Quecksilber über die betreffende Glasröhre hinaussteigt. Hinter jeder der sechs Glasröhren von 2 m Länge befindet sich ein ebenso langer

Glasstreifen von 6 mm Dicke, dessen Vorderseite eine Millimeterteilung trägt, während die versilberte Hinterseite spiegelt.

Die Einzelheiten der Konstruktion zeigen Figg. 2a bis c, Taf. VI, in Ansicht und Querschnitt. An die eisernen Bolzen *A*, die in Abständen von zwei Meter fest in die Wand eingelassen sind, setzen sich zunächst eiserne Klötze *B* mit halbrundem Ausschnitt, an denen gußeiserne Platten *PP'* von 2 m Länge und 13,7 cm Breite angeschraubt sind. Sie bilden das Gerüst, an dem alle übrigen Teile des Manometers befestigt werden.

Dies gilt zunächst von den gußeisernen Körpern *C*, die den langen Schenkel, das Stahlrohr *LL'*, halten. Wie die Figur zeigt, besteht dieses Rohr nicht aus einem Stück, sondern ist in Abschnitte von 2 m Länge zerlegt, die an dem Gußkörper *C* mittels der Schrauben *S* und *S'* miteinander verbunden sind. Ferner trägt der Gußkörper *C* das Glasrohr *G'*, das mit der Schraube *S''* aufgesetzt und mit dem Stahlrohr *LL'* durch den Kanal *F* verbunden ist. Der Hahn *H* dient zum Absperrern dieses Kanals.

Alle Verbindungen und alle Hähne des Manometers sind auf dieselbe Weise dadurch gedichtet, daß in einer konischen Vertiefung gefettete Lederringe durch eine Schraubenmutter zusammengepreßt werden. Die Dichtung hat sich vorzüglich bewährt. Selbst wenn sie sich mit der Zeit einmal etwas lockert, so reicht ein einfaches Anziehen der Schraubenmutter hin, um sofort wieder einen sichern Verschuß herzustellen. Kittungen sind deshalb mit Ausnahme der einen schon erwähnten an dem Instrument vermieden.

An dem Gerüst der Eisenplatten *PP'* sind ferner die Skalen *M'M''* aus Spiegelglas befestigt. Sie stehen unten auf einer Unterlage, die in zwei Keile *nn'* zerfällt. Mit Hilfe der Schraube *s* kann man den Keil *n* in seinem Gehäuse verschieben und dadurch die Dicke der Unterlage variieren. Auf diese Weise läßt sich jede Skale so weit vertikal verschieben, daß ihr unterster Strich genau mit dem obersten der vorhergehenden Skale zusammenfällt und eine durchlaufende, fehlerfreie Teilung von 12 m Länge entsteht. Eine ähnliche Vorrichtung hält jede Skale an ihrem oberen Ende fest. Ein Keil ist hier federnd aufgeschnitten, so daß etwas Spielraum für die Ausdehnung bleibt.

Ferner sitzt an dem Gerüst der Platten PP' noch das zum Halbzylinder gebogene Verschlußstück RR' , das ebenfalls in Längen von zwei Meter angeschraubt wird. Es bildet zusammen mit den Platten die Wandung eines Schutzkanales für das Stahlrohr LL' , in den von den Seiten nur die Anstiche hineinragen.

Figg. 3a und b, Taf. VI, stellen den Fuß des Manometers dar. Der lange Schenkel LL' setzt sich unterhalb des letzten Anstichs in der Stahlkapillare J_1 nach dem Kanal b fort, welcher die Verbindung mit dem kurzen Schenkel KK' bildet. In diesem wird die Quecksilberkuppe auf den Nullpunkt, einer ringförmigen Marke, eingestellt, zu deren beiden Seiten sich noch einige Striche befinden, um den Nullpunkt genau auf die Teilung der untersten Glasskala am langen Schenkel übertragen zu können. Den Kanal b bildet die Bohrung eines Eisenkörpers, der auf einem gußeisernen Kasten Q , dem Quecksilberreservoir, sitzt. Es ist in ähnlicher Weise an der Zimmerwand befestigt wie die Eisenplatten PP' .

In den Kanal b münden außer dem Hahn H_1 , mit dem man die Verbindung zwischen dem kurzen und dem langen Schenkel unterbrechen kann, der Abfluß X , durch den das Quecksilber aus den Schenkeln in den Kasten Q abfließt, und die Stahlkapillare J_2 , die zu der Druckpumpe U führt. Mit dieser pumpt man das Quecksilber aus dem Reservoir Q , wo es sich unter Atmosphärendruck befindet, in den Verbindungskanal b und die Schenkel. Die Verbindung J_2 wird durch den Hahn H_3 , der Abfluß X durch den Hahn H_2 abgesperrt.

Vielfach läßt man sonst die Druckpumpe zunächst auf Wasser wirken und bringt damit indirekt das Quecksilber auf größere Höhen. Unsere eiserne Druckpumpe U jedoch, deren Ventile durch Federn belastet sind, wirkt unmittelbar auf das Quecksilber, so daß es trocken bleibt und die Manometerrohre nicht verunreinigt.

Endlich ragt noch in den Verbindungskanal b die Schraube T , die nur in der Seitenansicht (Fig. 3b) gezeichnet ist. Durch diese Schraube kann man den Raum des Kanals b verändern und dadurch die Kuppen in engen Grenzen verschieben. Der Kasten Q sowohl, wie die Schraube T , wurden nach vorhandenen Modellen ausgeführt und sind deshalb reichlich groß ausgefallen.

Künstliche Atmosphäre. An die Stahlkapillare J_3 , durch welche der zu messende Druck auf die Kuppe im kurzen Schenkel übertragen wird, setzt sich zunächst ein gußeiserner Zylinder von 30 l Inhalt, der als künstliche Atmosphäre dem Siedegefaß vorgelegt ist. Er befand sich in einem Wasserbade, damit die durch Änderung der Zimmertemperatur bewirkten Druckschwankungen verhütet werden konnten, und besaß außer den beiden Zuleitungen zu dem Manometer und dem im Nebenzimmer befindlichen Siedekessel noch eine dritte, die zu einem Zeigermanometer führte, und eine vierte, durch die Druckluft aus einer Bombe eingelassen werden konnte.

Handhabung des Manometers. Ist ein bestimmter Druck über der Kuppe des kurzen Schenkels hergestellt, so liest man zunächst das Zeigermanometer ab und reguliert danach bei geschlossenem Hahn H_1 die Höhe der Quecksilbersäule in dem langen Schenkel. Öffnet man nun den Hahn H_1 und stellt damit die Verbindung zwischen dem kurzen und dem langen Schenkel her, so wird sich die Kuppe nur noch wenig verschieben. Die weitere grobe Einstellung bewirkt man dann entweder durch Öffnen des Hahnes H_2 , wenn die Kuppe zu hoch steht, oder im entgegengesetzten Falle durch Pumpen. Der eine Beobachter bringt darauf nach Abstellung der Hähne H_2 und H_3 mit der Feinverstellung T die Kuppe auf den Nullstrich und gibt dem zweiten Beobachter das Signal für die Ablesung am langen Schenkel, bei der das Zehntel Millimeter geschätzt wird. Selbstverständlich wird immer von unten her auf den Nullstrich eingestellt, damit sich die Kuppen regelmäßig ausbilden.

Mit dem Manometer abwechselnd liest der erste Beobachter ein Fuesssches Barometer ab, das im unteren Meßzimmer hängt. Die Einstellung erfolgt hier auf eine obere feste Glasspitze und eine untere bewegliche, die mit dem Nonius verbunden ist.

Einstellung der Maßstäbe. Alle sechs Maßstäbe des Manometers wurden anfangs mit Hilfe der Quecksilbersäule, deren Kuppen gleichzeitig in zwei aufeinander folgenden Glasrohren eingestellt wurden, so justiert, daß sie eine ununterbrochene Teilung von 12 m Länge bildeten. Diese wurde alsdann nochmals kontrolliert durch ein in halbe Meter geteiltes, 12 m

langes Stahlband, das unter bestimmter Spannung von der Normal-Eichungskommission auf $\pm 0,2$ mm geprüft worden war. Innerhalb dieser Fehlergrenze wurde die ganze Länge der Manometerteilung, sowie ihre Unterabteilungen als richtig befunden. Das Band hing während der Vergleichung neben den Glasskalen, und seine Marken wurden durch ein Kathetometer auf die Glasteilung übertragen.

Temperatur der Quecksilbersäule. Um die Temperatur der Quecksilbersäule auf $0,1^\circ$ genau zu bestimmen, benutzten wir die Widerstandsänderung eines Nickeldrahtes, der innerhalb des Schutzrohres RR' unmittelbar an das Stahlrohr LL' seiner ganzen Länge nach angebunden war. Der blanke Draht von 0,5 mm Durchmesser wurde zunächst in Längen von 2 m zerschnitten, von denen jede an ihren Enden mit 1 cm langen und 2 mm dicken Kupferstücken hart verlötet wurde. Dann glühten wir die einzelnen Drähte elektrisch aus, zogen jede Länge für sich in ein dünnes Glasrohr und bestimmten ihren Widerstand bei drei Temperaturen zwischen 10 und 20° in einem Wasserbade. Nachdem alsdann die einzelnen Längen aufeinander folgend unter Zwischenlage eines paraffinierten seidenen Bandes an das Stahlrohr gebunden waren, wurden die zusammenstoßenden Kupferenden untereinander und gleichzeitig mit einem dünnen isolierten Spannungsdraht weich verlötet. Diese Lötstellen kamen an die Stelle Y (Fig. 2c) zu liegen.

Alle Spannungsdrähte führten, ebenso wie der Thermometerdraht, in das Meßzimmer, wo mit einer einfachen Stöpselvorrichtung die Spannung von $\frac{1}{6}$ bis $\frac{9}{6}$ der Drahtlänge nach Belieben abgenommen und mit dem Kompensationsapparat gemessen werden konnte. Zur Vergleichung befand sich in dem Stromkreis des Thermometerdrahtes noch ein Manganinwiderstand von 2 Ohm, auf den die Widerstände aus Nickel bezogen wurden. Der Meßstrom betrug 0,004 Amp.

Geht man von dem Widerstand w_{15} bei 15° aus und setzt

$$w = w_{15} (1 + a(t - 15)),$$

so ergibt sich für die einzelnen 2 m langen Abschnitte in der Richtung von unten nach oben

Nr.	w_{15}	$\alpha \cdot 10^6$
1	0,46280	4484
2	0,46460	4511
3	0,46433	4499
4	0,45910	4550
5	0,46309	4502
6	0,47142	4514

Thermokräfte wurden durch Wenden des Stromes eliminiert. Sie waren außerdem durch die ganze Anordnung in engen Grenzen gehalten. Denn die Spannungsdrähte bestanden ebenfalls aus Nickel, und die Stellen, an denen Nickel an die Kupferleitungen des Meßtisches grenzte, waren alle in einem kleinen Kasten untergebracht und so gegen ungleichmäßige Erwärmung geschützt.

Besonders zu messen war noch die Temperatur desjenigen Teiles der Quecksilbersäule, der sich in einer der Glasröhren *G* befand und der natürlich immer kürzer als 2 m war. Zu diesem Zweck wurden neben der Glasröhre an der Platte *PP'* Quecksilberthermometer befestigt, deren Gefäße in kurzen, mit Quecksilber gefüllten Glasröhren von der Dicke des Manometerrohres steckten. Die Heizung der Zimmer, durch welche sich das Manometer erstreckt, war bei den Messungen abgestellt, so daß die Temperatur wenig schwankte.

Reduktion auf normale Schwere. Die auf 0° reduzierten Höhen der Quecksilbersäulen sind durch Multiplikation mit dem Faktor 1,000634 auf normale Schwere reduziert worden. Hierbei ist die Schwere in der Reichsanstalt (auf ebener Erde) zu 981,287 angenommen auf Grund der Messung, die das Geodätische Institut¹⁾ im Jahre 1900 auf dem benachbarten Grundstück der Normal-Eichungskommission ausgeführt hat. Als normale Schwere gilt der durch internationale Vereinbarung²⁾ festgesetzte Wert von 980,665 cm. sec⁻².

Sonstige Korrekturen. Ferner ist bei der Berechnung der Quecksilberhöhen noch die Kompressibilität dieser Flüssigkeit

1) E. Borrass, Relative Bestimmung der Intensität der Schwerkraft auf den Stationen Bukarest, Charlottenburg usw.; Veröff. des Geodät. Inst., neue Folge Nr. 23. 1905. Vgl. ferner F. Kühnen u. Ph. Furtwängler, Bestimmungen der absoluten Größe der Schwerkraft zu Potsdam mit Reversionspendeln, Berlin 1906.

2) Troisième Conférence générale des poids et mesures 1901, p. 66 u. 68.

($3,9 \times 10^{-6}$ pro Atmosphäre) berücksichtigt und die Abnahme des Luftdruckes, der am Fuße des Manometers bestimmt wurde, mit der Höhe (0,09 mm Quecksilber für 1 m Höhe). Auch bedingte der Höhenunterschied zwischen der Quecksilberkuppe im kurzen Schenkel und der Wasseroberfläche im Siedekessel die Subtraktion einer Wasserdampfsäule von 40 cm. Die Abnahme der Schwere mit der Höhe wurde vernachlässigt.

2. Das kleine Manometer.

Beschreibung des Instrumentes. Die Quecksilberkuppen des kleinen Manometers bewegen sich in 15 mm weiten Glasrohren aa' und dd' von 10 und 95 cm Länge, die durch eine dünnere Röhre miteinander verbunden sind (Fig. 4). Die Röhre dd' verengt sich unten, und an den engen Fortsatz ist ein Druckschlauch gesetzt, der zu der mit Quecksilber gefüllten Glaskugel q führt, während das Rohr aa' nach oben in die Zuführung c zu einer Toeplerschen Quecksilberluftpumpe ausläuft, mit welcher der Raum über der Kuppe ausgepumpt wird. An das obere Ende der Röhre dd' setzt sich das mit dem Hahn h_1 verschließbare Seitenrohr e , das zur künstlichen Atmosphäre, einem in einem Wasserbade befindlichen gußeisernen Topf von 12 Liter Inhalt, führt. Dieser hat außerdem noch Zuleitungen zum Siedekessel, zu einem einfachen Quecksilbermanometer für die rohe Einstellung des Druckes und zur evakuierenden Wasserstrahlpumpe.

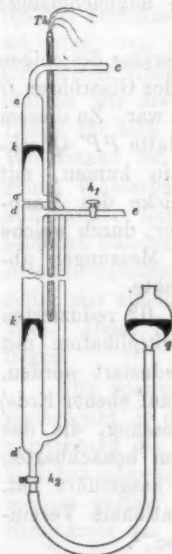


Fig. 4.

Der Stand der oberen Kuppe h wird nur in engen Grenzen geändert. Dies bedingt ein Zu- oder Ablassen von Quecksilber mit Hilfe des Gefäßes q , wenn man zu einem anderen Druck übergeht. Vor der Messung wird alsdann der Hahn h_2 wieder geschlossen.

Mit der Quecksilberpumpe, die ein Gefäß mit Phosphor-pentoxyd enthält, wurde das Vakuum so weit wie möglich

getrieben. Der übrig bleibende Druck, der sich nach dem McLeod'schen Verfahren mit der Pumpe selbst schätzen läßt, lag innerhalb unserer Fehlergrenze. Die Verbindung blieb immer erhalten, so daß einer Verschlechterung des Vakuums durch die von den Glaswänden allmählich abgegebene Luft vorgebeugt werden konnte.

Die einzelnen Teile des Manometers waren auf einem Brett montiert, das für die Röhren *aa'* und *dd'* einen Schlitz besaß. Es wurde an einem auf einem Steinpfeiler angebrachten eisernen Gestell befestigt, das gleichzeitig einen in Millimeter geteilten Maßstab aus Invar trug. Auf dem Pfeiler stand ein Kathetometer, dessen zwei auf einer Invarschiene verschiebbare Mikroskope zunächst auf die Quecksilberkuppen eingestellt und dann durch Drehen des Instrumentes auf den senkrechten Maßstab gerichtet wurden. Die Bruchteile des Millimeters wurden mit Schraubenmikrometern gemessen, bei denen einer Umdrehung der hundertteiligen Trommel etwa 1 mm entsprach. Hinter den Kuppen waren nach Röntgens Vorgang¹⁾ Stücke von Pauspapier mit schrägen schwarzen Strichen angebracht, die eine scharfe Einstellung des festen Fadens ermöglichten.

Temperatur der Quecksilbersäule. Die Manometerrohre waren durch Blechkästen auf beiden Seiten des Brettes gegen Strahlung geschützt. Mit einem vielfach geteilten Schieber auf jeder Seite ließen sich kleine Öffnungen in beliebiger Höhe für das Visieren auf die Kuppen herstellen. Obgleich außerdem das Instrument im ungeheizten Zimmer stand, so begnügten wir uns nicht damit, die Temperatur der Quecksilbersäule mit einem in ihrer Mitte angebrachten Quecksilberthermometer zu bestimmen, wie es gewöhnlich bei dem Barometer zu geschehen pflegt. Wir beabsichtigten Quecksilberthermometer mit langen Gefäßen, ähnlich den Faden-thermometern, zu benutzen. Da deren Herstellung jedoch zu lange gedauert hätte, haben wir Schleifen aus Platindraht von 0,15 mm Durchmesser benutzt, die in 5 mm weite Glasröhren eingezogen waren. Die Schenkel der Schleifen, deren Widerstand gemessen wurde, waren durch feine, hohle Glasfäden

1) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 586. 1873.

voneinander isoliert, und an jedes Drahtende waren zwei dünne isolierte Kupferdrähte mit Silber angelötet, die noch eine Strecke weit im Glasrohr verliefen und bei ihrem Austritt durch einen Korkstopfen geklemmt waren.

Es wurden so viele verschieden lange Thermometer benutzt, als Quecksilberhöhen zu messen waren und nacheinander in den Blechkasten des Manometers so eingesteckt, daß sich die Platindrahtschleife zwischen den Kuppen befand. Die einzelnen Widerstände betrugen bei 0° :

Nr.	w_0	Nr.	w_0
95	1,20027	500	3,08010
150	1,81530	750	4,65238
240	1,53599	950	5,86771
350	2,18991		

Einheit des Widerstandes ist auch hier die oben erwähnte 2 Ohmbüchse. Der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° kann mit einer für den vorliegenden Zweck hinreichenden Genauigkeit bei allen gleich 0,003914 gesetzt werden, die Größe δ (vgl. unten p. 864) gleich 1,52. Die Nummer gibt zugleich die Länge der Platindrahtschleife in Millimeter; die Widerstände Nr. 95 und 150 besitzen eine doppelte Schleife.

Mit diesem Manometer wurde auch mehrfach der Luftdruck beobachtet. Ein Vergleich mit dem gleichzeitig abgelesenen Barometer ergab eine befriedigende Übereinstimmung.

II. Siedeapparate.

Für Überdruck. Für die Temperaturen über 100° wurde ein Siedeapparat benutzt, dessen Konstruktion besonders für die Bestimmung der Verdampfungswärme berechnet ist. Der Apparat soll hier in der Form beschrieben werden, die wir ihm für die vorliegende Aufgabe gegeben haben.

Den Siedekessel A_s (Fig. 5, Taf. VII) bildet ein Zylinder aus Rotguß von 15 cm lichter Weite, 24 cm Höhe und 1 cm Wandstärke. Sein Deckel D_s wird mit Schrauben B_s auf den Flansch des Mantels gepreßt, wobei ein in Nuten eingelegter Kupferring von quadratischem Querschnitt als Dichtung dient. Durch einige mit Asbestpappe isolierte Windungen aus 2 cm breitem

Konstantanband (in der Figur nicht gezeichnet), die den Zylindermantel umgaben, wurde der Kessel elektrisch bis zu einer Temperatur geheizt, die mindestens 10° unter dem Siedepunkt lag. Das Sieden trat erst ein, wenn noch eine Innenheizung mit einer im Wasser befindlichen Spule in Wirksamkeit kam. Auf diese Weise wurde eine Überhitzung des Dampfes vermieden.

Die innere Heizspule aus Konstantanband war auf einen Tonzylinder E_6 gewickelt und mit Glimmer isoliert. Sie befand sich in einem dickwandigen Rotgußgefäß F_6 , aus dem die kupfernen Stromzuleitungen durch das Nickelrohr Z_6 hinausführten. In den Deckel D_6 waren sowohl dieses Rohr wie die beiden Thermometerrohre T_1 und T_2 mit Dichtungen eingesetzt. Der Platinwiderstand im Rohr T_1 befand sich im Wasser, das das Gefäß F_6 immer bedeckte, und wurde nur bei dem Anheizen beobachtet. Die Siedetemperatur wurde stets nur mit dem zweiten Thermometer T_2 gemessen, das sich im Dampf befand.

Der entwickelte Dampf entweicht durch das zentrale Rohr R_6 , den Dreiweghahn, der für den vorliegenden Zweck immer in derselben Stellung stehen bleiben kann, und eines der 45 cm langen Rohre N_6 in eines der Kondensationsgefäße K_6 , aus denen das Kondensat durch die Hähne U_6 abgelassen werden kann. An die Verbindungsröhre S_6 der Kondensationsgefäße, die sich in einem Bade befinden und nach Bedarf durch fließendes Wasser gekühlt werden, setzt sich das Rohr O_6 , das zur künstlichen Atmosphäre führt.

Für Unterdruck. Für kleine Drucke wurde ein Siedeapparat gewöhnlicher Form benutzt. Ein Kessel l (Fig. 6) aus 1 mm dickem, hart gewalztem Kupferblech von 20 cm Durchmesser und 20 cm Höhe, dessen Wandung durch einige eingelegte Messingringe versteift ist, enthält

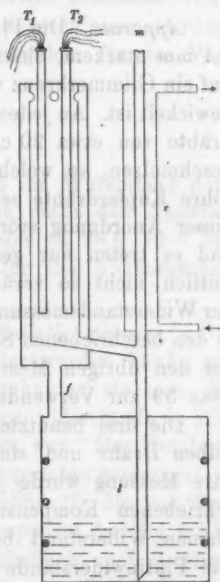


Fig. 6.

2 $\frac{1}{2}$ Liter destilliertes Wasser, das durch einen Bunsenbrenner im Sieden erhalten wird. Der Dampf tritt durch das Rohr f in den äußeren Zwischenraum der Rudbergschen Röhre und geht dann durch den inneren Zylinder, in den die Nickelröhren T_1 , T_2 mit den Thermometern ragen, in den Rückflußkühler r , von wo das kondensierte Wasser in den Kessel zurückfließt. An die Dampfrohre m des Rückflußkühlers setzt sich ein 1 cm weites Bleirohr, das zur künstlichen Atmosphäre führt.

Auch dieser Siedeapparat war ebenso wie der vorhergehende durch eine Wand von dem betreffenden Manometer getrennt, das so besser vor Temperaturänderungen geschützt war.

III. Die Temperaturmessung.

Apparate. Die Platinwiderstandsthermometer bestehen aus 0,1 mm starkem, elektrisch geglühtem Platindraht, der bifilar auf ein Glimmerkreuz von 8 mm Durchmesser und 50 mm Länge gewickelt ist. An jedes Ende des Platindrahtes sind zwei Silberdrähte von etwa 20 cm Länge und 0,3 mm Durchmesser angeschmolzen, an welche sich dann noch innerhalb der Schutzröhre Kupferdrähte setzen, die zu den Klemmen führen. Bei dieser Anordnung stört die Oxydation der Kupferdrähte nicht, und es treten nur geringe Thermostrome auf, die außerdem zeitlich nicht so veränderlich sind, daß sie die Genauigkeit der Widerstandsmessung beeinflussen. Als Schutzröhren dienten in den beschriebenen Siedeapparaten die Nickelröhren T_1 und T_2 , bei den übrigen Messungen kamen dünne Rohre aus Jenaer Glas 59 zur Verwendung.

Die drei benutzten Platinthermometer stammen von demselben Draht und sind seit dem Jahre 1899 in Gebrauch. Ihre Messung wurde jetzt mit dem von Diesselhorst¹⁾ beschriebenen Kompensationsapparat vorgenommen, der einen kleinen Widerstand besitzt und frei von Thermokräften ist. Die Platinwiderstände wurden mit Manganinwiderständen verglichen, und zwar anfangs mit einer Büchse von 5 Ohm, später mit einer von 20 Ohm. Die Stromstärke im Kompensations-

1) H. Diesselhorst, Zeitschr. f. Instrumentenk. 28. p. 1. 1908.

apparat betrug 0,01 Ampere. Der Apparat war kalibriert; es gelten die von Diesselhorst mitgeteilten Korrekturen (l. c. p. 12).

Beobachtet wurde mit einem Drehspulen-Galvanometer von Siemens & Halske, das nach der Angabe von Jäger¹⁾ für Messungen mit kleinen Widerständen abgeändert war. Bei einem Skalenabstand von 3 m und einer Belastung der Platinwiderstände mit 2 Milliampere entsprach einer Temperaturänderung von $0,001^{\circ}$ ein Ausschlag von etwa 1,5 mm der Skale.

Die Vergleichsbüchsen von 5 Ohm und von 20 Ohm tauchten anfangs in Petroleum, später in Paraffinöl, das weniger hygroskopisch ist. Die 20 Ohmbüchse kam im Januar in Gebrauch und ist an sechs Tagen (zwischen Dezember 1907 und April 1908) an die 5 Ohmbüchse angeschlossen worden. Die gut übereinstimmenden Messungen ergaben für das Verhältnis der Büchsen bei 18° den Wert

$$4,008802.$$

Die neue Büchse hatte den Vorteil, daß ihr Widerstand dem der Platinthermometer näher liegt. Sie hatte den Nachteil eines größeren Temperaturkoeffizienten, der zu $28,6 \cdot 10^{-6}$ für den Grad ermittelt wurde, während für die 5 Ohmbüchse $10,5 \cdot 10^{-6}$ gilt.

Eispunkt und Hundertpunkt der Platinthermometer. Die Fundamentalpunkte der Platinthermometer wurden häufig gemessen. Für die Bestimmung des Eispunktes steckten die durch dünne Glasröhren geschützten Platinwiderstände in Eis, das mit destilliertem Wasser angefeuchtet war. Der Hundertpunkt wurde in vier verschiedenen Siedeapparaten gemessen: in einer gewöhnlichen Rudberg'schen Siederöhre (I), die von dem Wasserkessel getrennt war, in dem Siedeapparat der Fig. 5 (II), in dem Apparat der Fig. 6 (III) und schließlich noch in einer größeren Rudberg'schen Röhre (IV), die gewöhnlich für das Gasthermometer benutzt wird. Nur im Falle III fließt der

1) W. Jäger, Zeitschr. f. Instrumentenk. 28. p. 206. 1908.

im Rückflußkühler kondensierte Dampf wieder in den Kessel zurück.

Die Stärke des Meßstromes lag zwischen 1,5 und 4 Milliampere. Besondere Versuche ergaben, daß der Einfluß der Stromwärme auf die Platinwiderstände bei 0° und 100° nahe gleich ist; es entsprach unter der Annahme, daß die Erwärmung dem Quadrat der Stromstärke proportional ist, bei beiden Fixpunkten einem Strom von i Milliamp. eine Temperaturerhöhung von $0,0007 i^2$ Grad.

Der Vergleichung halber sind alle Beobachtungen auf einen Meßstrom von 2 Milliamp. und auf die 20 Ohmbüchse von 18° als Widerstandseinheit bezogen. Bei den Siedepunkten wurde ferner auf $100,000^\circ$ umgerechnet, und zwar mit angenäherten Werten für den Temperaturkoeffizienten der Platinwiderstände, die jedoch innerhalb der erforderlichen Genauigkeit mit den definitiven Zahlen übereinstimmen.

Die Tabellen 1 bis 3 geben alle Beobachtungen über die Fundamentalpunkte der drei Thermometer Nr. 7, Nr. 8 und Nr. 9 wieder. Die erste Spalte enthält das Datum des Beobachtungstages, die zweite die Stärke i des Meßstromes in Milliampere; dann folgen in den Siedepunktstafeln der Druck π in Millimeter Quecksilber und die entsprechende Siedetemperatur S . Die folgenden Spalten stimmen bei Eispunkt und Siedepunkt überein: sie enthalten die beobachteten Widerstände $w_{5\Omega}$ und $w_{20\Omega}$, bezogen auf die 5 Ohm- oder auf die 20 Ohmbüchse, wobei die Korrekturen des Kompensationsapparates, sowie die Reduktion der Vergleichsbüchse auf 18° schon angebracht sind. Hieran schließt sich eine Spalte für die Widerstandswerte w_0 bzw. w_{100} , die auf die 20 Ohmbüchse und den Meßstrom von 2 Milliamp. und beim Hundertpunkt zugleich auf $100,000^\circ$ bezogen sind. Die Formeln am Kopf der Tabelle, sowie die Spalte Δ werden später erklärt werden. Die letzte Spalte der Siedetafeln enthält die Bezeichnung des benutzten Siedeapparates.

Die angegebenen Werte für den Druck π im Siedeapparat sind bereits auf 0° und normale Schwere reduziert; die entsprechenden Siedetemperaturen S sind den Wiebeschen Tafeln entnommen, die in der Nähe von 100° mit unsern definitiven Werten übereinstimmen.

Tabelle 1.

Nr. 7. Eispunkte.

5 Ohmbüchse. $t_p = 113,321 w - 257,242 [1 + 2,7 (i^2 - 4) 10^{-6}]$.20 " $t_p = 454,282 w - 257,242 [1 + 2,7 (i^2 - 4) 10^{-6}]$.

Datum	i Milliamp.	$w_{5\Omega}$	$w_{20\Omega}$	w_0	Δ
10. 12. 07	4	2,270057		0,5662496	+0,006°
		2,270057			+0,006
2. 1. 08	4	2,270118		0,5662561	-0,001
		2,270047			+0,007
	2	2,270028		0,5662564	0,000
		2,269991			+0,006
6. 1.	4	2,270133			-0,003
		192			-0,009
		152		0,5662723	-0,005
		154			-0,005
		125			-0,001
		134			-0,003
9. 1.	4	2,270162			-0,006
		139			-0,003
		141		0,5662711	-0,004
		131			-0,003
17. 1.	4	2,270109		0,5662618	0,000
		102			+0,001
	3	2,270070			-0,001
		061		0,5662621	0,000
	3		0,566270		0,000
			269		0,000
21. 1.	4	2,270112		0,5662628	0,000
		103			+0,001
	3	057		0,5662599	+0,001
		052			+0,001
25. 2.	3		0,5662698		0,000
			2701	0,5662620	0,000
			2696		0,000
24. 3.	2		0,5662656		-0,002
			2678	0,5662660	-0,003
			2645		-0,002
15. 4.	2		0,5662659		-0,002
			2616	0,5662635	0,000
			2630		-0,001
	4		2777	0,5662587	+0,001
			2769		+0,002
12. 5.	2		0,5662606		0,000
			2598	0,5662602	0,000
			2601		0,000
20. 5.	2		0,5662626		-0,001
			2582	0,5662606	+0,001
			2609		0,000

Tabelle 1.

Nr. 7. Hundertpunkte.

5 Ohmbüchse. $t_p = 113,321w - 257,242[1 + 2,7(i^2 - 4) \cdot 10^{-4}]$ 20 „ $t_p = 454,282w - 257,242[1 + 2,7(i^2 - 4) \cdot 10^{-4}]$

Datum	i Milliamp.	π mm Hg	S	$w_{5\Omega}$	$w_{20\Omega}$	w_{100}	Δ
11. 12. 07	4	752,67	99,729 ^o	3,150139			+0,007 ^o II
		752,71	731	170		0,7863694	+0,006
		752,77	733	156			+0,009
		752,87	737	068			+0,023
28. 12. 07	4	765,01	100,184	3,15415			+0,001 II
		765,01	184	410		0,7863872	+0,006
		764,79	176	409			-0,001
		764,79	176	409			-0,001
	2	764,79	176	406		0,7863622	+0,003
		765,01	100,184	3,15398			+0,011
		764,79	176	388			+0,015
		764,79	176	391			+0,012
9. 1. 08	4	739,30	99,229	3,14574			+0,014 II
		741,54	313	659		0,7863802	-0,001
		737,56	163	524			+0,004
		737,62	166	523			+0,008
		737,91	177	535			+0,006
		737,95	178	537			+0,005
		742,11	335	677			+0,001
		744,24	415	746			+0,002
25. 2. 08	3	748,51	99,574		0,7854744		-0,001 II
		748,36	569		646	0,7863892	-0,001
		748,37	569		652		-0,002
23. 3. 08	2	761,45	100,053		0,7865302		-0,013 I
		761,49	055		334	0,7864168	-0,012
		761,49	055		376		-0,014
		761,51	056		416		-0,015
15. 4. 08	4	766,68	100,245		0,7869265		+0,005 I
		766,72	246		208	0,7863720	+0,009
		766,74	247		235		+0,009
	2	766,71	100,246		0,7869148		+0,003
		766,74	247		124	0,7863787	+0,005
22. 4. 08	2	753,77	99,770		0,7859122		-0,011 III
		753,52	761		8980	0,7864144	-0,013
		753,60	764		9075		-0,015

Tabelle 1.

Nr. 7. Hundertpunkte (Fortsetzung).

Datum	i Millim. mm Hg	π mm Hg	S	$w_5 \Omega$	$w_{20} \Omega$	w_{100}	A	
23. 4. 08	2	752,93	99,789 ⁰		0,7858475		-0,011 ⁰	III
		752,16	710		7777	0,7864074	-0,009	
		752,19	711		7743		-0,006	
25. 4. 08	2	752,12	99,709		0,7857720		-0,007	III
		752,03	705		710	0,7864077	-0,011	
11. 5. 08	2	760,13	100,005		0,7864068		-0,003	III
		760,14	005		098		-0,005	
		760,14	005		069	0,7863984	-0,003	
		767,67	281		0,7870059		+0,004	
		767,68	281		098		+0,003	
		767,69	282		137		+0,002	
13. 5. 08	2	751,30	99,678		0,7856711		+0,009	IV
		751,43	683		6755	0,7863667	+0,012	
		751,74	694		7062		+0,009	
18. 5. 08	2	767,58	100,278		0,7869837		+0,003	IV
		767,36	270		646		+0,004	
		767,27	267		624	0,7863841	+0,002	
		767,18	263		490		+0,004	
		767,10	260		553		-0,002	
19. 5. 08	2	768,35	100,306		0,7870546		-0,002	IV
		768,36	306		589	0,7863926	-0,004	
		768,40	308		586		-0,002	
		768,04	295		227		+0,002	
		767,94	291		119	0,7863790	+0,003	
		767,89	289		055		+0,004	
21. 5. 08	2	764,24	100,156		0,7867350		-0,004	III
		764,18	154		7298		-0,003	
		764,15	153		7346	0,7863985	-0,006	
		766,19	227		8861		-0,002	
		766,14	225		8868		-0,005	
		766,15	226		8852		-0,004	
22. 5. 08	2	755,33	99,828		0,7860226		-0,003	III
		755,26	825		0233		-0,006	
		755,33	828		0300		-0,006	
		757,03	890		1628	0,7864032	-0,006	
		757,05	891		1824		-0,014	
		757,03	890		1623		-0,005	

Tabelle 2.

Nr. 8. Eispunkte.

5 Ohmbüchse. $t_p = 111,6718 w - 257,134 [1 + 2,7 (i^3 - 4) 10^{-6}]$.20 „ $t_p = 447,670 w - 257,134 [1 + 2,7 (i^3 - 4) 10^{-6}]$.

Datum 1908	i Milliamp.	$w_{5\Omega}$	$w_{20\Omega}$	w_0	Δ
13. 1.	3	2,302601 601		0,5748786	+0,002° +0,002
14. 1.	3	2,302619 619		0,5743830	0,000 0,000
17. 1.	3	2,302609 603		0,5748798	+0,001 +0,002
28. 1.	3	2,302607 610		0,5743804	+0,001 +0,001
14. 3.	2		0,5748873 898 893	0,5743888	-0,002 -0,003 -0,003
17. 3.	2		0,5743868 841 836	0,5743848	-0,002 -0,001 0,000

Tabelle 2.

Nr. 8. Hundertpunkte.

5 Ohmbüchse. $t_p = 111,6718 w - 257,134 [1 + 2,7 (i^3 - 4) 10^{-6}]$.20 „ $t_p = 447,670 w - 257,134 [1 + 2,7 (i^3 - 4) 10^{-6}]$.

Datum 1908	i Milliamp.	π mm Hg	S	$w_{5\Omega}$	$w_{20\Omega}$	w_{100}	Δ	
28. 1.	3	742,88 743,36 743,39	99,383° 382 383	3,192780 734 739		0,7977854	-0,014° -0,010 -0,010	II
13. 3.	2	755,86 756,05 756,14 756,35 756,42 756,45	99,847 854 858 866 868 869		0,7974125 194 229 451 462 503	0,7977409	+0,006 +0,010 +0,013 +0,011 +0,012 +0,011	I
14. 3.	2	760,51 760,43 760,46	100,019 016 017		0,7977761 780 817	0,7977406	+0,013 +0,009 +0,008	I

Tabelle 2.

Nr. 8. Hundertpunkte (Fortsetzung).

Datum 1908	i Milliamp.	π mm Hg	S	$w_5 \Omega$	$w_{20 \Omega}$	w_{100}	Δ	
17. 3.	2	761,54	100,057 ⁰		0,7979001		-0,008 ⁰	I
		761,57	058		8975	0,7977726	-0,004	
		761,52	056		8955		-0,005	
		760,86	100,031		0,7978468		-0,007	
		760,83	030		8411	0,7977770	-0,006	
		760,82	030		8442		-0,007	
18. 3.	2	757,44	99,906		0,7975410		+0,007	I
		757,39	904		428	0,7977489	+0,004	
		757,35	902		221		+0,011	
		757,26	899		145		+0,012	
		757,23	898		388		+0,002	
		757,20	897		258		+0,005	
20. 3.	2	757,52	99,909		0,7975614		-0,001	I
		757,56	910		647	0,7977636	-0,001	
		757,61	912		684		0,000	
		757,56	910		649		-0,001	

Tabelle 3.

Nr. 9. Eispunkte.

Datum	i Milliamp.	$w_5 \Omega$	$w_{20 \Omega}$	w_0	Δ
a) 5 Ohmbüchse.		$t_p = 111,9165 w - 257,095 [1 + 2,7 (i^2 - 4) 10^{-6}]$.			
20 "		$t_p = 448,651 w - 257,095 [1 + 2,7 (i^2 - 4) 10^{-6}]$.			
10. 12. 07	4	2,297306		0,5730431	-0,002 ⁰
		275			+0,001
2. 1. 08	4	2,297258		0,5730334	-0,003
		247			-0,004
	2	2,297152		0,5730248	+0,006
		135			+0,008
6. 1. 08	4	2,297340		0,5730583	-0,006
		410			-0,014
		436			-0,017
		339			-0,006
		316			-0,004
		306			-0,002
21. 1. 08	1,5		0,5730482	0,5730475	-0,002
			456		-0,003

Tabelle 3.

Nr. 9. Eispunkte (Fortsetzung).

Datum	i Milliamp.	$w_5 \Omega$	$w_{20} \Omega$	w_0	A
21. 1. 08	3		0,5730439	0,5730375	+0,002
			467		+0,001
	4		0,5730518	0,5730351	+0,004
			555		+0,002
23. 1.	3		0,5730478	0,5730392	+0,001
			464		+0,001
			469		+0,001
25. 1.	3		0,5730525	0,5730451	-0,002
			533		-0,002
3. 2.	3		0,5730507	0,5730420	-0,001
			488		0,000
b) 20 Ohmbüchse. $t_p = 448,631 w - 257,095 [1 + 2,7 (t^3 - 4) 10^{-6}]$					
25. 2. 08	3		0,5730731	0,5730659	+0,001
			734		+0,001
			745		0,000
24. 3.	2		0,5730660	0,5730667	0,000
			667		0,000
			675		-0,001
c) 20 Ohmbüchse. $t_p = 448,597 w - 257,095 [1 + 2,7 (t^3 - 4) 10^{-6}]$					
7. 4. 08	2		0,5731042	0,5731057	+0,002
			087		+0,002
			087		0,000
			060		+0,001
11. 4.	2		0,5731156	0,5731145	-0,003
			126		-0,002
			153		-0,003
15. 4.	2		0,5731102	0,5731111	-0,001
			111		-0,001
			120		-0,001
	4		0,5731226	0,5731048	+0,003
			241		+0,002
12. 5.	2		0,5731050	0,5731062	+0,002
			1073		+0,001
			1064		+0,001
20. 5.	2		0,5731190	0,5731151	-0,004
			1125		-0,002
			1139		-0,002

Tabelle 3.

Nr. 9. Hundertpunkte.

Datum 1908	<i>i</i> Millamp.	π mm Hg	<i>S</i>	$w_{20\Omega}$	w_{100}	Δ	
a) $t_p = 448,651 w - 257,095 [1 + 2,7 (w^3 - 4) 10^{-6}]$.							
24. 1.	3	774,42	100,526 ⁰	0,7971085	0,7959469	-0,007 ⁰	II
		774,40	526	1055		-0,005	
		774,17	517	0890		-0,007	
		774,10	515	0899		-0,009	
	4	774,36	100,524	0,7971059	0,7959388	-0,002	
		774,27	521	1047		-0,005	
7. 2.	3	766,95	100,255	0,7964964	0,7959300	+0,001	II
		766,95	255	4982		0,000	
22. 2.	3	753,15	99,747	0,7953774	0,7959275	+0,003	II
		753,15	747	3792		+0,002	
		753,08	744	3774		0,000	
24. 2.	3	744,77	99,435	0,7946847	0,7959178	+0,006	II
		744,80	436	6878		+0,006	
		744,89	439	6937		+0,006	
		745,10	447	7010		+0,011	
		745,10	447	7078		+0,008	
		745,04	445	7094		+0,005	
		b) $t_p = 448,631 w - 257,095 [1 + 2,7 (w^3 - 4) 10^{-6}]$.					
24. 2.	3	744,95	99,441	0,7947384	0,7959543	+0,004	II
		744,90	99,440	7338		+0,005	
		744,90	99,440	7255		+0,009	
		744,92	99,440	7321		+0,006	
		746,36	99,494	8446		+0,008	
		746,36	99,494	8567		+0,003	
		746,42	99,496	8598		+0,003	
		746,42	99,496	8622		+0,002	
25. 2.	3	748,60	99,578	0,7950474	0,7959610	0,000	II
		748,85	99,587	0617		+0,003	
		749,06	99,595	0762		+0,004	
		748,96	99,591	0701		+0,003	
23. 3.	2	761,14	100,042	0,7960809	0,7959903	-0,011	I
		761,14	100,042	0809		-0,011	
		761,14	100,042	0836		-0,012	
		761,14	100,042	0812		-0,011	

Tabelle 3.

Nr. 9. Hundertpunkte (Fortsetzung).

Datum 1908	i Millamp.	π mm Hg	S	$w_{20\Omega}$	w_{100}	d
c) $t_p = 448,597w - 257,095[1 + 2,7(i^3 - 4)10^{-6}]$.						
7. 4.	2	764,32	100,159 ^o	0,7963758	0,7960263	0,000 ^o I
		764,28	157	3729		0,000
		764,28	157	3732		-0,001
15. 4.	4	766,68	100,245	0,7965680	0,7960072	+0,007 I
		766,72	246	5638		+0,010
		766,74	247	5637		+0,011
	2	766,71	100,246	0,7965594	0,7960156	+0,003
		766,74	247	5550		+0,006
22. 4.	2	753,77	99,770	0,7955398	0,7960479	-0,009 III
		753,52	761	5230		-0,010
		753,60	764	5373		-0,014
23. 4.	2	752,93	99,739	0,7954756	0,7960431	-0,010 III
		752,16	710	4037		-0,007
		752,19	711	4043		-0,006
25. 4.	2	752,12	99,709	0,7954013	0,7960441	-0,008 III
		752,03	705	3985		-0,009
11. 5.	2	760,13	100,005	0,7960415	0,7960321	-0,002 III
		760,14	005	0385		0,000
		760,14	005	0417		-0,002
		767,67	100,281	5457		-0,001
		767,68	281	6539		-0,005
13. 5.	2	767,69	282	6572	0,7959967	-0,005
		751,30	99,678	0,7952939		+0,012 IV
		751,43	683	2969		+0,015
18. 5.	2	751,74	694	3263	0,7960168	+0,013
		767,58	100,278	0,7966213		+0,007 IV
		767,36	270	6052		+0,006
		767,27	266	6059		+0,002
		767,18	263	5888		+0,007
19. 5.	2	767,10	260	5936	0,7960271	+0,002
		768,35	100,306	0,7966960		+0,001 IV
		768,36	306	7020		-0,002
		768,40	308	7029		-0,001

Tabelle 3.

Nr. 9. Hundertpunkte (Fortsetzung).

Datum 1908	i Milliamp.	π mm Hg	S	$w_{20\ \Omega}$	w_{100}	Δ	
19. 5.	2	768,04	100,295°	0,7966650	0,7960189	+0,004°	
		767,94	291	6554		+0,005	
		767,89	289	6473		+0,006	
21. 5.	2	764,24	100,156	0,7968720	0,7960338	-0,001	III
		764,18	154	3704		-0,002	
		764,15	153	3794		-0,005	
		766,19	227	5300		-0,001	
		766,14	225	5284		-0,002	
		766,15	226	5293		-0,002	
22. 5.	2	755,33	99,828	0,7956566	0,7960324	-0,004	III
		755,26	825	6580		-0,008	
		755,33	828	6393		+0,002	
		757,03	99,890	7952		-0,004	
		757,05	891	7941		-0,003	
		757,03	890	7926		-0,003	

Aus den Werten w_0 und w_{100} ist ersichtlich, daß sich die Fundamentalpunkte der Thermometer Nr. 7 und Nr. 8 während der Beobachtungszeit nicht merklich geändert haben. Bei dem Thermometer Nr. 9 jedoch sind zweimal kleinere Sprünge von 0,01 und 0,02° aufgetreten, die sich sowohl im Eispunkt, wie im Hundertpunkt ausprägen. Beide Mal ist der Widerstand gestiegen. Der erste Sprung trat am 24. Febr. 1908 auf, als nach Beobachtung eines Hundertpunktes der Widerstand aus dem Nickelrohr T_2 (Fig. 5) des Siedeapparates II herausgenommen wurde. Nachdem der Widerstand an demselben Tage wieder eingesetzt war, zeigte der Hundertpunkt die Abweichung, die durch spätere Bestimmungen des Eispunktes sich bestätigte. Der zweite Sprung wurde beobachtet, nachdem sich das Thermometer zwischen dem 25. März und 4. April an sechs Tagen je mehrere Stunden auf der Siedetemperatur des Schwefels befunden hatte. Auf den Temperaturkoeffizienten α haben diese Änderungen keinen Einfluß ausgeübt.

Im Mittel erhalten wir für die Thermometer Nr. 7 und Nr. 8 und für die drei Perioden des Thermometers Nr. 9:

	w_0	w_{100}	α
Nr. 7	0,5662615	0,7863893	0,00388739
„ 8	0,5743826	0,7977613	0,00388902
„ 9a	0,5730406	0,7959322	0,00388963
„ 9b	0,5730663	0,7959685	0,00388964
„ 9c	0,5731096	0,7960259	0,00388959

Diese Werte beziehen sich auf die 20 Ohmbüchse und eine Strombelastung von 2 Milliamp. Da in der Nähe von 0 und 100° einer Temperaturerhöhung von 1° eine Widerstandszunahme von αw_0 entspricht, so sind wegen der Stromwärme für eine beliebige Stromstärke i (Milliampere) die Größen w_0 und w_{100} zu erhöhen um den Betrag

$$0,0007 \alpha w_0 (i^2 - 4) = 2,7 w_0 (i^2 - 4) \cdot 10^{-6}.$$

α bedeutet den mittleren Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und 100°. Er ist für Nr. 9 konstant zu 0,00388961 gesetzt, und damit sind die in den folgenden Formeln eingehenden Werte von w_{100} aus den w_0 berechnet worden.

Wenn wir die Werte für w_0 und w_{100} zugrunde legen, so berechnet sich die Temperatur t_p in der Platinskala aus dem beobachteten Widerstande w nach der Formel

$$t_p = \frac{100}{w_{100} - w_0} w - \frac{100}{w_{100} - w_0} w_0 = \frac{1}{\alpha w_0} w - \frac{1}{\alpha}.$$

Nach unseren Beobachtungen ist der Faktor von w unabhängig von der Strombelastung, α ist dagegen von ihr abhängig. Es folgt deshalb für einen Meßstrom von i Milliamp.

$$t_p = \frac{1}{\alpha w_0} w - \frac{1}{\alpha} \{1 + 2,7 (i^2 - 4) \cdot 10^{-6}\} = A w - B.$$

Werden die Platinwiderstände mit der 5 Ohmbüchse gemessen, so sind w_0 und w_{100} mit 4,008802 zu multiplizieren, so daß dadurch nur das Glied A der rechten Seite geändert wird. Als Konstanten der Formeln ergeben sich deshalb für die angewandten Vergleichsbüchsen und Meßströme:

A

	5 Ohmbüchse	20 Ohmbüchse
Nr. 7	113,3210	454,282
„ 8	111,6718	447,670
„ 9a	111,9165	448,651
„ 9b	—	448,631
„ 9c	—	448,597

B

	4	3	2	1,5 Milliamp.
Nr. 7	257,251	257,246	257,242	257,241
„ 8	—	257,138	257,134	—
„ 9	257,104	257,099	257,095	257,094

Die für die einzelnen Thermometer gültigen Formeln, nach denen die Temperatur t_p aus dem beobachteten Widerstande w berechnet wurde, sind an den Kopf der Tab. 1—3 gesetzt. Nach diesen Formeln sind zunächst die Werte t_p für die Eis- und Hundertpunktmessungen abgeleitet worden, die dann unter Berücksichtigung der sogleich zu erläuternden Beziehung zwischen der t_p - und der t -Skale (vgl. p. 865) in die t -Skale umgerechnet wurden, d. h. von der Platinskale in die thermodynamische. Die Abweichungen Δ der Werte t von 0° bzw. der aus dem Barometerstande berechneten Siedetemperatur, also die Unterschiede (Mittel—Beobachtung), in Temperatur ausgedrückt, sind in den Tab. 1—3 angegeben.

Temperaturskale. Bei der Genauigkeit von $0,01^\circ$, mit welcher wir die Temperatur messen wollen, ist es wichtig, die Skale genau zu definieren.

Zwischen 0 und 100° ist nach internationaler Vereinbarung die Skale des Wasserstoffthermometers mit konstantem Volumen angenommen, bei dem der Druck des Gases 1 m Quecksilber bei 0° beträgt. Versuche, diese Skale über 100° hinaus fortzusetzen, stoßen auf Schwierigkeiten, weil der Wasserstoff mit wachsender Temperatur chemisch auf die Gefäßwand einwirkt oder hindurchdiffundiert. Man ersetzte ihn deshalb in höherer Temperatur durch Stickstoff. Damit erhält man aber eine neue Skale, und der Sprung gegen die Wasserstoffskale wird

noch größer, wenn man auch das Gasthermometer ändert und z. B. die Methode konstanten Druckes anwendet, die bei der Messung höherer Temperaturen Vorteile bieten kann.

Man macht sich von diesen Unterschieden zwischen den verschiedenen Gasskalen am einfachsten durch Einführung der thermodynamischen Skale frei. Die Korrekturen, die an den Angaben der einzelnen Gasthermometer anzubringen sind, um sie auf die thermodynamische Skale zu reduzieren, sind von verschiedenen Forschern, wie Berthelot, Buckingham, Callendar, Rose-Innes u. a. aus den Isothermen und dem Joule-Thomsonschen Effekt abgeleitet worden. Zwischen den Resultaten der verschiedenen Berechnungen bestehen freilich noch Unterschiede, doch liegen sie ziemlich in der heutigen Fehlergrenze des Gasthermometers. Wir wenden die Berthelotschen Zahlen¹⁾ an.

Die internationale Wasserstoffskale wird durch diese Reduktion oberhalb 0° kaum geändert; erst bei 350° erreicht der Unterschied den Betrag von 0,01°. Für das Stickstoffthermometer jedoch, das für den größten Teil unseres Meßbereiches in Frage kommt, ist die Korrektur merklich.

Reduktion der Platinthermometer auf die thermodynamische Skale. Aus dem gemessenen Widerstand w des Platinthermometers folgt zunächst die Temperatur t_p in der Platinskale nach der Formel

$$t_p = 100 \frac{w - w_0}{w_{100} - w_0} = \frac{w}{\alpha w_0} - \frac{1}{\alpha},$$

wenn w_0 und w_{100} den Widerstand bei 0 und 100° und α den mittleren Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und 100° bedeuten. Weiter besteht zwischen t_p und der Temperatur t des Gasthermometers die von Callendar angegebene Beziehung

$$(1) \quad t = t_p + \delta \left\{ \left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right\},$$

wo δ eine Konstante bezeichnet, die gewöhnlich durch die Beobachtung der bekannten Siedetemperatur des Schwefels bestimmt wird.

Wir setzen nun aus den angegebenen Gründen an Stelle der Gasskale die thermodynamische. Für den Schwefelsiede-

1) D. Berthelot, Trav. et Mém. du Bureau intern. 13. 1907.

punkt erhalten wir alsdann in der letzteren Skale nach der Messung von Callendar und Griffiths¹⁾, die das Luftthermometer mit dem konstanten Druck einer Atmosphäre benutzten,

$$444,53 + 0,41 = 444,94^{\circ},$$

und nach der Beobachtung von Chappuis und Harker²⁾, die das Stickstoffthermometer mit konstantem Volumen ($p_0 = 528$ mm) anwandten,

$$444,7 + 0,13 = 444,83^{\circ}.$$

Wir bleiben innerhalb der Genauigkeitsgrenze, wenn wir das Mittel aus beiden Messungen abrunden und für den Schwefelsiedepunkt bei dem normalen Druck von 760 mm Quecksilber in der thermodynamischen Skale den Wert

$$445,0^{\circ}$$

annehmen.

Abhängigkeit des Schwefelsiedepunktes vom Druck. Die Bestimmung des Schwefelsiedepunktes mit dem Platinthermometer geschieht in bekannter Weise in einer Glasröhre von 4—5 cm Weite bei Atmosphärendruck. Da dieser erheblichen Schwankungen unterliegt, so sind an den Beobachtungen Korrekturen zur Reduktion auf normalen Druck anzubringen. Als Grundlage hierfür benutzte man bisher die Regnaultsche Siedekurve³⁾, gegen die sich der Einwand erheben läßt, daß sie mit stark überhitztem Dampf gewonnen wurde. Dies spricht sich darin aus, daß der normale Siedepunkt um einige Grad zu hoch ausfiel.

Callendar und Griffiths entnehmen unmittelbar aus der Formel Regnaults die Beziehung

$$t = t_{760} + 0,082(p - 760),$$

wo t die beobachtete Siedetemperatur bei dem Druck p und t_{760} die normale bei dem Druck von 760 mm Quecksilber bezeichnet.

Chappuis und Harker haben mit Rücksicht darauf, daß die Regnaultsche Formel besonders die Abhängigkeit für

1) H. L. Callendar u. E. H. Griffiths, Phil. Trans 1891. p. 119. 1891.

2) P. Chappuis u. J. A. Harker, Trav. et Mém. du Bureau intern. 12. 1902.

3) V. Regnault, Rel. des expér. 2. p. 526. 1862.

große Druckunterschiede darstellt, aus den Zahlen in der Nähe des Atmosphärendruckes die Beziehung

$$t = t_{760} + 0,088(p - 760)$$

abgeleitet.

Aus einem reichen Beobachtungsmaterial, bei dem allerdings nur Druckunterschiede bis zu 30 mm vorkommen, berechnete Chree¹⁾ den Ausdruck

$$t = t_{760} + 0,090(p - 760) + 0,0002(p - 760)^2.$$

Es ist kein Zweifel, daß alle diese Formeln nur für kleine Abweichungen vom normalen Druck brauchbar sind und daß sie schon bei Schwankungen zu Ungenauigkeiten führen, wie sie der Luftdruck zeitlich in Meereshöhe erfährt. Für höher gelegene Beobachtungsorte sind die Formeln unbrauchbar.

Wir haben deshalb die Abhängigkeit vom Druck neu bestimmt, und zwar innerhalb eines Druckunterschiedes von ± 100 mm gegen den normalen Wert. Der Schwefel wurde zu diesem Zweck in einer etwa 45 mm weiten, geschlossenen Glasröhre *v* (Fig. 7) von 65 cm Länge erhitzt, die an ihrem oberen Ende durch das 1 cm weite Seitenrohr *g* mit der künstlichen Atmosphäre, einer Flasche von 25 Liter Inhalt, in Verbindung stand. Der Druck wurde mit dem kleinen Manometer (Fig. 4) gemessen. Das Platinthermometer Nr. 9 befand sich am Boden der Röhre *i*, deren oberes offene Ende in das große Rohr *v* eingeschmolzen war, während das untere geschlossene in bekannter Weise durch einen Kegel aus ausgeglühter Asbestpappe *p* gegen den herabtropfenden Schwefel geschützt war. Man heizte von unten mit

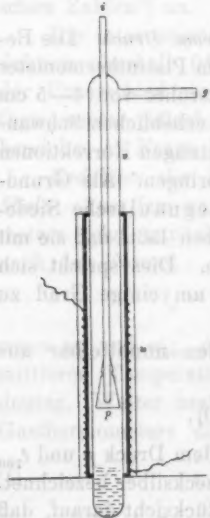


Fig. 7.

einem Bunsenbrenner und schützte die Mantelfläche des Zylinderrohres auf einer Länge von 40 cm durch ein mit Asbestpappe umwickeltes Tonrohr *u*, welches eine 28 cm lange Heizspule

1) C. Chree, Proc. Roy. Soc. 67. p. 3. 1901.

besaß. Ihre Stromstärke wurde so bemessen, daß die Temperatur des Siederohres nach dem Entfernen des Bunsenbrenners etwa 100° unter dem Schwefelsiedepunkt lag.

Bei Atmosphärendruck wurde derselbe Apparat mit offenem Siederohr benutzt, und hier haben wir uns überzeugt, daß sich das Platinthermometer über eine weite Strecke verschieben läßt, ohne daß seine Temperatur sich ändert, sobald der Schwefel mit dem Bunsenbrenner zum Sieden gebracht ist. Als Material für die Siederöhren benutzten wir Jenaer Glas 59^m, das sich vorzüglich bewährte. Es ist uns nie ein solches Rohr gesprungen, obwohl wir den darin erstarrten Schwefel vielfach wieder zum Sieden erhitzen.

Tab. 4 enthält alle Beobachtungen des Schwefelsiedepunktes, die mit Thermometer Nr. 9 angestellt worden sind: zuerst zwei Beobachtungsreihen vom Januar 1908 aus der ersten Periode des Thermometers, wo der Schwefel in einem gewöhnlichen offenen Siederohr erhitzt und der Druck mit dem Barometer gemessen wurde. Die Eintauchtiefe des Thermometers wurde hierbei mehrfach geändert. Mit dem geschlossenen Siederohr (Fig. 7) stellten wir erst eine Reihe von Versuchen an, während deren der zweite Sprung im Widerstand des Thermometers auftrat. Diese Beobachtungen sind nicht in Tab. 4 aufgenommen. Hier folgen vielmehr die Messungen aus der dritten Periode des Thermometers. Die beobachteten Widerstände w beziehen sich auf die 20 Ohmbüchse und eine Strombelastung von 2 Milliamp., die Temperaturen t_p in der Platinskale sind aus den Werten w nach den angegebenen Formeln berechnet. Die Drucke p sind auf 0° und normale Schwere bezogen.

Tabelle 4.

Siedepunkt des Schwefels.

Datum 1908	i Milliamp.	w	t_p	p mm Hg
Nr. 9a. $t_p = 448,651 w - 257,095 [1 + 2,7 (i^2 - 4) 10^{-6}]$.				
22. 1.	3	1,514528	422,40°	769,63
		608	43	769,77
		602	43	769,91
		547	40	769,18
		659	45	769,32
		694	47	769,48

Tabelle 4.
Siedepunkt des Schwefels (Fortsetzung).

Datum 1908	i Milliamp.	w	t_p	p mm Hg
23. 1.	3	1,515641	422,90°	774,93
		671	91	774,98
		676	91	774,97
	1,5	696	92	774,98
		685	92	774,96
		689	92	774,89
	3	681	91	774,88
		661	90	774,87

Nr. 9c. $t_p = 448,597 w - 257,095$.

4. 4.	2	1,530103	429,31	859,55
		173	34	859,99
		221	36	860,29
		1,521610	425,50	808,14
		652	51	808,34
		702	54	808,55
		1,512230	421,29	754,29
		210	28	754,14
		202	27	754,11
		1,503961	417,58	709,28
		4006	60	709,52
		4030	61	709,58
		1,492369	412,38	650,02
		421	40	650,32
		503	44	650,55
9. 4.	2	1,512738	421,52	757,74
		718	51	757,56
		693	49	757,29
		679	49	757,30
		1,530363	429,42	861,59
		518	49	861,63
		531	50	861,66
		1,522210	425,76	812,11
		234	77	812,23
		242	78	812,22
		1,512532	421,42	756,32
		538	43	756,31
		1,503677	417,45	708,09
		738	48	708,41
		813	52	708,76
		1,493279	412,79	654,82
		392	34	655,41
		497	38	655,98
		1,512425	421,37	755,50
		409	37	755,39

In Tabelle 5 sind die Mittel der in der vorhergehenden Tabelle aufgeführten Werte t_p nebst den zugehörigen Drucken p zusammengestellt. In der Spalte (t_p - Formel (2)) stehen die Abweichungen der Zahlen t_p von den nach der quadratischen Formel

(2) $t_p = 421,712 + 0,08029(p - 760) - 0,00003924(p - 760)^2$ berechneten Werten.

Tabelle 5.
Siedepunkt des Schwefels.

Datum 1908	p mm Hg	t_p	t_p - Form. (2)	t	t - Form. (3)
23. 1.	769,55	422,48°	-0,05°	445,82°	-0,05°
23. 1.	774,93	422,91	+0,01	446,37	+0,02
4. 4.	859,94	429,34	0,00	453,69	0,00
	808,34	425,52	+0,02	449,34	+0,03
	754,18	421,28	+0,04	444,52	+0,05
	709,46	417,60	+0,05	440,34	+0,06
	650,30	412,41	-0,02	434,46	-0,03
9. 4.	757,47	421,50	-0,01	444,77	+0,02
	861,63	429,47	0,00	453,83	0,00
	812,19	425,77	-0,02	449,62	-0,03
	756,32	421,43	+0,01	444,69	+0,03
	708,42	417,48	+0,01	440,20	+0,01
	655,40	412,84	-0,04	434,94	-0,06
	755,44	421,37	+0,02	444,62	+0,04

Bestimmung von δ . Unter der Annahme, daß der Schwefelsiedepunkt in der thermodynamischen Skale für $p = 760$ mm bei 445,00° liegt, folgt nach Formel (1) für die Größe δ des Thermometers Nr. 9

$$\delta = \frac{t - t_p}{\left(\frac{t}{100}\right)^2 - \frac{t}{100}} = \frac{23,29}{15,853} = 1,5170.$$

Für die Thermometer Nr. 7 und Nr. 8 liegen die in Tabelle 6 zusammengestellten Beobachtungen des Schwefelsiedepunktes vor. Sie beziehen sich alle auf Atmosphärendruck. Die mit Hilfe von Formel (2) auf den normalen Druck von 760 mm Quecksilber umgerechneten Werte $t_{p, 760}$ stehen in der letzten Spalte. Im Mittel folgt hieraus in ähnlicher Weise wie vorher

Tabelle 6.
Siedepunkt des Schwefels.

Datum 1908	i Milliamp.	w	t_p	p mm Hg	$t_{p, 760}$
Nr. 7. $t_p = 454,282 w - 257,242 [1 + 2,7 (i^2 - 4) 10^{-6}]$					
16. 1.	3	1,495162	421,98°	763,80	421,69°
		5148	97	763,50	69
		5088	95	763,20	69
		5026	92	762,98	68
		4950	88	763,00	64
		4936	88	762,88	64
		4929	87	762,78	65
20. 1.	3	1,495525	422,14	766,25	421,64
	1,5	5559	16	766,27	66
	0,8	5578	17	766,27	67
	0,8	5579	18	766,22	68
	1,5	5570	17	766,15	68
	3	5573	17	766,10	68
		5584	17	766,12	68
		5599	18	766,13	69
		5614	18	766,21	70
		5645	20	766,26	70
		5655	20	766,30	70
Nr. 8. $t_p = 111,6718 w - 257,138$					
15. 1.	3	6,084149	422,290	768,32	421,63
		4169	292	32	63
		4165	292	32	63
		4089	283	32	62
		4091	283	32	62
		4161	291	32	63

für den Schwefelsiedepunkt $t_{p, 760}$ und die Größe δ der beiden
Thermometer:

	$t_{p, 760}$	δ
Nr. 7	421,67°	1,5196
Nr. 8	421,63	1,5222

Die Werte von δ für die verschiedenen Thermometer unterscheiden
sich so wenig voneinander, daß für alle drei das Mittel

$$\delta = 1,520$$

angenommen wurde. Die Abweichung der einzelnen Werte

von diesem Mittel ist so gering, daß dadurch bei 200° höchstens ein Unterschied von 0,006° bewirkt wird, der in die Beobachtungsgrenze fällt. Die Umrechnung der Temperatur von der Platinskale auf die thermodynamische ist also für alle drei Thermometer nach der Gleichung

$$(1a) \quad t - t_p = 1,520 \left\{ \left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right\}$$

ausgeführt worden. Zu diesem Zweck haben wir eine von Grad zu Grad fortschreitende Hilfstabelle aufgestellt.

Zunächst sind die Werte t_p der Tabelle 5 in die t -Skale übersetzt und in der fünften Spalte angegeben. Die darauf folgenden Zahlen t -Formel (3) bedeuten die Abweichungen der t -Werte von der quadratischen Gleichung

$$(3) \quad t = 445,00 + 0,0912(p - 760) - 0,000\,042(p - 760)^2,$$

welche die Abhängigkeit des Schwefelsiedepunktes vom Druck in dem Bereich von $p = 650$ bis $p = 850$ mm angibt.

Siedepunkte von Naphtalin und Benzophenon. Wir haben unsere Temperaturskale der sicheren Reproduktion halber noch durch die Siedepunkte von Naphtalin und Benzophenon festgelegt. Diese Körper, die von Kahlbaum geliefert waren, siedeten in ähnlichen Glasrohren wie der Schwefel. Das Tonrohr α (Fig. 7) bildete auch hier den Schutzmantel. Nur war der Heizstrom bei dem Sieden des Benzophenons viel kleiner als bei dem Schwefel, und bei dem Naphtalin wurde der Strom gar nicht eingeschaltet.

Das Naphtalin änderte seine Farbe während häufigen Siedens gar nicht, während das Benzophenon dunkler wurde. Auf die Siedetemperatur scheint diese Änderung jedoch keinen Einfluß auszuüben.

Zur Reduktion der bei Atmosphärendruck angestellten Beobachtungen auf den normalen Druck wurden bei Naphtalin bzw. Benzophenon die Formeln

$$t = t_{760} + 0,0585(p - 760) - 0,000\,025(p - 760)^2$$

$$t = t_{760} + 0,0638(p - 760) - 0,000\,025(p - 760)^2$$

benutzt. Sie sind abgeleitet aus den Beobachtungen von Crafts¹⁾, die sich auf Drucke zwischen 720 und 760 mm Quecksilber beziehen.

1) J. M. Crafts, Bull. de la soc. chim. N. F. 39. p. 196 u. 277. 1883.

Tabelle 7.

Siedepunkt von Naphtalin.

Datum 1908	<i>i</i> Milliamp.	<i>w</i>	<i>t_p</i>	<i>t</i>	<i>p</i> mm Hg
Nr. 7. $t_p = 454,282 w - 257,242$					
21. 3.	2	1,037667	214,151°	218,064°	760,28
		663	150	068	28
		658	147	060	20
		647	142	055	20
		659	148	061	24
		661	149	062	24
Nr. 8. $t_p = 447,670 w - 257,134$					
14. 3.	2	1,052719	214,137	218,050	760,37
		733	143	056	37
		735	144	057	37
		693	125	037	37
		692	125	037	37
16. 3.	2	1,052960	214,245	218,163	762,19
		960	245	163	19
		943	237	155	761,94
		945	238	156	94
		905	220	137	94
		904	220	137	94
Nr. 9. $t_p = 448,631 w - 257,095$					
21. 3.	2	1,050374	214,135	218,047	759,97
		374	135	047	97
		378	137	050	760,03
		385	142	055	03

Tabelle 8.

Siedepunkt von Benzophenon. — Nr. 8. $t_p = 447,670 w - 257,134$.

Datum 1908	<i>i</i> Milliamp.	<i>w</i>	<i>t_p</i>	<i>t</i>	<i>p</i> mm Hg
19. 3.	2	1,236061	296,213°	305,777°	755,30
		009	190	752	23
		064	215	779	23
		076	220	784	23
		076	220	784	25
		073	219	783	25

Unsere Beobachtungen sind in den Tab. 7 und 8 enthalten. Mittelt man sie und reduziert sie auf den normalen Druck, so ergibt sich für den Siedepunkt von Naphtalin:

1908	Thermometer	t	p	t_{760}
21. 3.	Nr. 7	218,061°	760,24	218,047°
14. 3.	Nr. 8	218,047	760,37	218,025
16. 3.	"	218,152	762,02	218,034
21. 3.	Nr. 9	218,050	760,00	218,050
Mittel				218,039

und für den Siedepunkt von Benzophenon:

1908	Thermometer	t	p	t_{760}
19. 3.	Nr. 8	305,777°	755,25	306,081°

Wir legen besondern Wert auf den Siedepunkt des Naphtalins, für den sich mit allen drei Thermometern mit einer Genauigkeit von etwa 0,01° der Wert 218,04° ergeben hat.

Beide Siedepunkte sind schon häufiger bestimmt worden, so von Callendar und Griffiths, sowie von Travers und Gwyer¹⁾ mit dem Platinthermometer unter der Annahme, daß der Schwefelsiedepunkt bei 444,53° liegt. Wir rechnen die Zahlen dieser Beobachter auf unsere Temperaturskale um, indem wir die Angabe für den Siedepunkt des Naphtalins um 0,08, die für Benzophenon um 0,20° erhöhen. Ferner liegen noch Beobachtungen von Crafts, sowie von Jaqueroed und Wassmer²⁾ vor, die mit dem Wasserstoffthermometer angestellt wurden und unmittelbar mit unseren Zahlen vergleichbar sind. Die folgenden Werte für den normalen Siedepunkt beziehen sich also alle auf die thermodynamische Skale.

	Naphtalin	Benzophenon
Crafts	218,06°	306,08°
Callendar und Griffiths . . .	218,02	306,0
Jaqueroed und Wassmer . . .	217,68	305,44
Travers und Gwyer	218,12	306,0
Holborn und Henning	218,04	306,08

1) M. W. Travers u. A. G. C. Gwyer, Proc. Roy. Soc. 74. p. 528. 1905.

2) A. Jaqueroed u. E. Wassmer, Journ. de chim. et de phys. 2. p. 52. 1904.

Wie man sieht, weichen die Zahlen von Jaquerod und Wassmer von allen übrigen stark ab.

Vergleichung der Platinthermometer mit dem Stickstoffthermometer. Um uns von der Annahme, daß die quadratische Gleichung (1) zwischen der Platinskaie und der thermodynamischen Skale über weite Temperaturbereiche gültig ist, zu befreien, sind die Platinthermometer Nr. 7 und Nr. 9, die bei der Messung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf benutzt wurden, noch an das Stickstoffthermometer bei 150 und 200° angeschlossen worden. Zu diesem Zweck tauchten die Thermometer in ein elektrisch geheiztes Ölbad, dessen Temperatur bei Verwendung von Akkumulatorenstrom stundenlang auf einige hundertel Grad konstant gehalten werden konnte. Ebenso war für die Gleichmäßigkeit der Temperatur über das ganze Bad durch eine kräftige Rührvorrichtung gesorgt, so daß die Platinthermometer sich nicht änderten, wenn sie verschieden tief eintauchten.

Die Messungen mit dem Gasthermometer, dessen Genauigkeit wir auf $\pm 0,02^\circ$ schätzen, hat Herr Feustel ausgeführt. Sie sollen a. a. O. näher beschrieben werden. Hier möge die Bemerkung genügen, daß die Methode konstanten Volumens angewandt wurde und der Druck des Gases, das sich in einem Gefäß aus Jenaer Glas 59 III von 315 ccm Inhalt befand, 705 mm bei 0° betrug.

Die Beobachtungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Die Werte t' stellen die Angaben des Stickstoffthermometers dar, nachdem sie wegen der Reduktion auf die thermodynamische Skale bei 150° um $0,015^\circ$ und bei 200° um $0,034^\circ$ erhöht worden sind. Mit t sind die Temperaturen bezeichnet, die aus den Werten t_p nach Formel (1a) berechnet wurden und den Werten t_p liegen wiederum die beobachteten Widerstände w zugrunde. Die Unterschiede ($t' - t$) zwischen Gasthermometer und Platinthermometer fallen bei Thermometer Nr. 7 vollständig in die Beobachtungsgrenze; bei Thermometer Nr. 9 sind sie besonders an einem Tage etwas größer. Doch haben wir hierauf kein Gewicht gelegt, da beide Platinthermometer bei dem um 18° höher gelegenen Siedepunkt des Naphthalins befriedigend übereinstimmen.

Tabelle 9.
Vergleichung der Platinthermometer mit dem Stickstoffthermometer.

Datum 1908	t'	Nr. 7. $t_p = 454,282 w - 257,242$				Nr. 9. $t_p = 448,597 w - 257,095$			
		w	t_p	t	$t' - t$	w	t_p	t	$t' - t$
13. 5.	151,85°	0,8978607	150,640°	151,836°	+0,01°	0,9088957	150,638°	151,829°	+0,02°
	89	80002	708	901	-0,01	90275	692	890	0,00
	95	81449	769	969	-0,02	91742	755	958	0,00
	152,03	82808	831	152,033	0,00	93156	821	152,028	+0,01
	12	84267	897	101	+0,02	94698	890	094	+0,03
14. 5.	17	85619	958	164	+0,01	96054	951	157	+0,01
	22	86840	151,014	222	0,00	97265	151,006	214	+0,01
	203,21	1,006591	200,034	203,222	-0,01	1,018992	200,022	203,210	0,00
	19	6576	027	315	-0,02	8979	016	203	-0,01
	21	6548	015	202	+0,01	8931	199,994	180	+0,03
15. 5.	18	6457	199,973	158	+0,02	8856	961	146	+0,03
	202,97	6061	793	202,970	0,00	8427	768	202,948	+0,03
	204,06	1,008337	200,827	204,055	0,00	1,020740	200,806	204,033	+0,03
	26	8770	201,024	261	0,00	1190	201,008	244	+0,02
	53	9816	272	522	+0,01	1745	257	506	+0,02
16. 5.	56	9402	311	562	0,00	1817	289	539	+0,02
	59	9484	326	578	+0,01	1958	332	605	-0,02
	201,13	1,002183	198,082	201,124	+0,01	1,014499	198,006	201,096	+0,03
	11	2185	010	101	+0,01	1,014449	197,984	073	+0,04
	09	2076	197,983	072	+0,02	4393	959	047	+0,04
200,78	06	2088	966	055	0,00	4364	946	034	+0,03
	08	1425	687	200,762	+0,02	3719	197,656	200,780	+0,05
	81	1495	719	796	+0,01	3784	685	760	+0,05

IV. Beobachtungen des Sättigungsdruckes von Wasserdampf.

Über 100° sind zwei Beobachtungsreihen angestellt worden, zwischen denen das Thermometer Nr. 7, das zuerst für die Messung der Dampftemperatur diente, gegen das Thermometer Nr. 9 ausgetauscht wurde. Die Beobachtungstemperaturen wurden im allgemeinen in Intervallen von 10 zu 10° gewählt. Abweichungen von dieser Reihenfolge traten nur dann ein, wenn die obere Quecksilberkuppe des Manometers in eine Zimmerdecke gefallen wäre. Hier ist die Ablesung unbequem.

Ein Beobachtungssatz besteht aus 8 bis 10 Einzelbeobachtungen, die in Pausen von etwa 12 Minuten aufeinander folgten, und jede Einzelbeobachtung wiederum aus je zwei gleichzeitigen Ablesungen von Thermometer und Manometer, zwischen die die Einstellungen des Vergleichswiderstandes und des Barometers fielen. Wenn der Apparat (Fig. 5) vollständig dicht war, so stieg der Druck langsam an, weil der Dampf nach seiner Kondensation im Gefäß K_2 ein Luftquantum verdrängte, dessen Volumen gegen den Inhalt der künstlichen Atmosphäre noch merkbar ist. Um zu prüfen, wie das Thermometer bei Änderung des Druckes folgt, haben wir oft von Zeit zu Zeit den Druck absichtlich stärker variiert. Ferner wurde gewöhnlich nach drei oder vier Beobachtungen der Heizstrom in der Spule H_2 und damit die Verdampfung geändert.

Tabb. 10 und 11, die die Messungen oberhalb 100° enthalten, zeigen, daß die Beobachtungen jedes Satzes bis auf wenige tausendstel Grad miteinander übereinstimmen. Nach dem Datum folgen zunächst die beobachteten Widerstände w des Platinthermometers, dann die daraus abgeleiteten Temperaturen t_p und t und die beobachteten Drucke p , reduziert auf 0° und normale Schwere.

Tabelle 10.

Beobachtungen des Sättigungsdruckes. Thermometer Nr. 7.

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
12. 12. 07	3,429215	131,351°	131,993°	2149,1	+ 0,056°
	29513	385	2,028	51,6	033
	29844	422	2,066	54,0	054
	30137	456	2,101	56,1	056
	29567	278	1,918	44,2	059
	29428	375	2,018	50,4	062

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
13. 12. 07	3,438824	131,873 °	132,529 °	2183,6	+0,056 °
	4441	943	601	88,2	057
	5119	132,020	680	93,0	062
	3778	131,868	524	83,2	057
	4073	902	558	85,3	059
	4497	950	608	88,2	064
	5315	132,042	702	94,4	062
	5941	113	775	2198,8	068
16. 12. 07	6659	195	859	2204,0	071
	3,249465	110,982	111,171	1117,1	+0,022
	49836	111,024	213	18,8	018
	50213	066	256	20,3	021
	50448	093	284	21,7	012
	50587	109	300	22,2	014
	50722	124	315	22,6	019
	54518	110,874	061	13,7	005
17. 12. 07	48786	905	092	14,6	012
	49006	930	118	15,3	017
	3,322652	119,275	119,632	1471,8	+0,023
	2894	303	661	72,7	033
	3157	332	690	74,4	026
	3334	352	711	75,1	032
	3369	356	715	75,6	025
	3413	361	720	76,1	020
18. 12. 07	3676	391	751	77,1	030
	3857	412	772	78,3	025
	4048	433	794	79,2	028
	3,502193	139,621	140,485	2746,3	+0,085
	2344	638	503	47,8	083
	2442	649	514	49,1	078
	2272	630	495	47,1	084
	2067	607	471	45,5	081
19. 12. 07	1920	590	454	44,6	076
	1787	575	438	43,2	078
	1763	572	435	43,1	076
	1773	573	436	43,3	074

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
19. 12. 07	3,626825	153,744°	155,041°	4078,9	+0,111°
	7112	777	075	81,0	126
	7274	795	094	83,6	120
	7234	791	090	82,9	123
	7193	779	077	82,2	116
	7064	771	069	80,9	121
	7010	765	068	80,1	122
	7042	769	067	80,6	121
	7122	778	076	81,8	119
20. 12. 07	3,679729	159,739	161,241	4782,7	+0,136
	9599	725	226	80,7	138
	9430	706	206	78,5	136
	9343	696	196	77,2	137
	9312	692	192	76,6	138
	9264	687	187	76,0	138
	8840	639	137	69,8	139
	8356	584	080	63,3	136
	7886	531	025	56,4	138
21. 12. 07	3,768612	169,812	171,683	6182,4	+0,188
	8424	790	660	79,0	188
	8212	766	635	75,7	186
	7761	715	582	68,1	184
	7262	659	524	58,3	192
	6691	594	456	48,7	189
23. 12. 07	3,886058	177,455	179,629	7448,8	+0,240
	8793	198	361	402,6	241
	7511	619	800	477,9	238
	9347	828	180,018	516,5	237
	8759	761	179,948	503,8	241
	8757	761	948	504,3	238
31. 12. 07	3,985074	188,676	191,332	9683,8	+0,283
	4920	658	313	79,9	283
	4893	656	311	79,2	284
	4972	664	319	80,9	282
	5193	689	345	85,7	288
	5450	718	376	90,0	298

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	P mm Hg	$t - t_{Th}$
7. 1. 08	4,010994	197,279°	200,835°	11729,2	+0,846°
	11613	349	408	743,9	360
	11895	374	434	752,4	351
	11952	387	448	755,6	352
	12098	404	466	760,0	353
	12265	423	486	764,3	355
	06754	196,798	199,830	603,0	356
	06949	820	853	603,6	356
8. 1. 08	07169	845	879	613,9	361
	4,040056	200,572	203,788	12599,4	+0,363
	0071	574	790	599,9	363
	0139	581	797	601,5	364
	0208	589	806	604,0	363
	0301	600	817	606,4	365
	0354	606	824	608,5	364
	0253	594	811	604,8	365
	40010	567	783	598,5	362
	39723	534	748	590,4	358

Tabelle 11.

Beobachtungen des Sättigungsdruckes. Thermometer Nr. 9.

Datum	w	t_p	t	P mm Hg	$t - t_{Th}$
29. 1. 08	1,019351	200,458°	203,668°	12569,3	+0,359°
	19936	496	708	73,5	364
	19977	515	728	83,3	365
	19975	514	727	83,3	364
	19987	519	732	84,7	364
	19987	519	732	84,8	363
	20053	549	764	91,8	368
30. 1. 08	1,014317	197,975	201,065	11911,1	+0,342
	4856	993	084	915,3	344
	4360	995	086	916,0	343
	4378	198,003	094	917,6	345
	4427	025	117	922,9	347

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
31. 1. 08	0,9934338	188,606°	191,259°	9667,2	+0,289°
	5266	648	303	76,0	291
	6077	684	340	83,5	298
	6423	700	357	87,6	290
	6884	720	378	91,8	291
	7357	741	400	96,4	292
1. 2. 08	0,9695101	177,878	180,065	7525,2	+0,234
	5905	909	102	31,4	296
	6610	940	134	36,7	287
	7177	966	164	42,2	295
	8009	178,003	200	47,9	299
	8781	038	237	54,0	241
	9572	078	273	60,0	242
	0,9700289	105	306	65,5	244
	0809	129	331	69,3	247
	1365	154	357	74,0	247
5. 2. 08	1,008199	195,230	198,186	11213,7	+0,327
	8241	249	206	218,6	327
	8292	272	230	224,0	328
	8322	286	245	227,5	329
	8339	293	252	229,4	328
	8361	303	263	231,2	331
	8399	320	280	234,9	333
6. 2. 08	0,9714110	178,726	180,953	7679,8	+0,240
	15409	784	013	690,7	238
	16644	839	070	701,2	236
	17442	875	108	707,1	241
	17723	888	121	709,6	239
	18040	902	136	712,7	237
	18708	932	167	718,0	238
	19440	965	202	724,3	237
	20146	996	234	730,0	237
	20876	179,029	268	735,9	236
11. 2. 08	0,9901720	187,143	189,730	9347,1	+0,292
	01339	126	713	44,4	288
	00985	110	696	41,6	285
	00668	095	680	38,9	282

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Datum	ω	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
11. 2. 08	0,9900052	187,068°	189,652°	9392,7	+0,284°
	0,9899425	040	623	26,9	283
	98763	010	591	20,1	284
	98113	186,981	561	14,2	283
17. 2. 08	0,9422192	165,629	167,843	5564,7	+0,176
	2491	642	356	66,6	175
	2753	654	369	68,4	175
	3089	669	384	70,2	177
	3735	698	414	74,9	172
	4468	731	448	79,0	176
	5095	759	477	83,1	175
	5840	792	512	87,5	178
18. 2. 08	0,9296448	159,987	161,498	4812,8	+0,146
	6904	160,008	519	14,8	151
	7309	026	538	17,2	150
	7687	043	556	19,1	152
	7649	041	553	18,6	153
	7454	032	544	17,8	151
	7473	033	545	17,7	153
	7493	034	546	18,1	150
19. 2. 08	0,8849759	139,946	140,819	2773,1	+0,075
	50079	961	835	74,4	074
	50448	977	851	75,9	071
	50830	994	869	77,2	073
	51052	140,004	879	77,9	074
	51025	003	878	77,8	074
	51002	002	877	77,9	072
	51116	007	882	78,3	073
20. 2. 08	0,8609790	129,180	129,768	2011,3	+0,032
	10176	197	785	12,2	054
	10539	214	802	13,2	054
	10929	231	820	14,4	052
	11243	245	834	15,4	050
	11436	254	843	15,8	052
	11666	264	854	16,5	052
	11878	274	864	16,9	055

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
21. 2. 08	0,8400772	119,802°	120,171°	1496,9	+0,030°
	0848	806	175	497,2	028
	1454	833	202	498,3	031
	2003	858	228	499,5	032
	2556	883	253	500,7	032
	2960	901	272	501,7	030
	3301	916	287	502,6	026
	3663	932	304	503,3	028
	3941	945	317	503,8	030
22. 2. 08	0,8190203	110,355	110,531	1094,0	+0,007
	0563	371	548	4,4	013
	0845	384	561	5,0	010
	1145	398	575	5,4	013
	1434	411	588	6,0	010
	1573	417	595	6,2	011
	1710	423	601	6,4	012
	1874	430	608	6,6	013

Um die Beobachtungen untereinander und dann auch mit früheren Messungen vergleichen zu können, werden sie gegenübergestellt den Werten, die sich aus der Thiesenschen¹⁾ Formel

$$(t + 273) \log \frac{p}{760} = 5,409(t - 100) - 0,508 \cdot 10^{-8} \{(365 - t)^4 - 265^4\}$$

ergeben, und zwar werden für die beobachteten Drucke nach dieser Formel die Temperaturen t_{Th} berechnet. Die Differenzen zwischen diesen berechneten Temperaturen und den beobachteten t sind in der letzten Spalte der Tab. 10 und 11 aufgeführt. Diese Art der Darstellung ist schon früher²⁾ mit Vorteil benutzt worden.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, bemerken wir dabei ausdrücklich, daß die Thiesensche Formel mit unseren Beobachtungen nicht übereinstimmt; doch ist dies für die vorliegende Verwendung gleichgültig.

1) M. Thiesen, Wied. Ann. 67. p. 692. 1899.

2) F. Henning, l. c.

Tabelle 12.

Beobachtungen des Sättigungsdruckes.

Thermometer Nr. 7 und Nr. 9.

Datum 1908	Nr. 7		Nr. 9		t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
	w	t_p	w	t_p			
25. 4.	0,7652056	90,377°	0,7745718	90,376°	90,244°	530,64	+0,001°
	2895	393	6122	394	259	0,94	+0,001
	2715	407	6383	405	272	1,23	-0,001
	3453	441	7149	440	308	1,76	+0,009
	3685	451	7389	451	318	2,04	+0,005
	0,7645624	085	0,7739264	086	89,947	4,48	+0,013
	5870	096	9443	094	957	4,65	+0,015
28. 4.	0,7647383	90,165	0,7740984	90,163	90,027	526,11	+0,009
	529	171	1103	169	033	6,24	009
	663	178	1284	177	041	6,37	010
	0,7650364	300	0,7743995	298	164	8,85	010
	463	305	4149	305	170	8,99	009
	562	309	4235	309	174	9,11	007
29. 4.	0,7428527	80,223	0,7519395	80,223	79,980	354,64	+0,014
	29109	249	19960	248	80,005	5,02	013
	29642	273	20461	271	029	5,38	012
	30642	319	21540	319	077	6,11	009
	31263	347	22077	343	103	6,43	013
	31665	365	22555	365	123	6,82	006
1. 5.	0,7029761	62,107	0,7115626	62,110	61,749	161,70	+0,027
	32826	247	18687	247	889	2,75	025
	34745	334	20686	337	977	3,28	042
	36255	402	22070	399	62,043	3,77	042
	39053	580	24913	526	171	4,75	039
	38937	524	24891	525	168	4,76	035
	38954	525	24742	519	165	4,74	034
4. 5.	0,6786893	51,074	0,6869515	51,069	50,692	95,53	+0,046
	586	065	301	060	682	95,52	038
	696	065	347	062	683	95,52	039
5. 5.	0,6801546	51,740	0,6884456	51,740	51,860	98,69	+0,058
	1436	735	84480	740	357	67	054
	1684	746	84544	744	365	69	058
	9964	52,122	93006	52,123	743	100,55	054
	09940	121	92905	119	740	58	045
	10206	133	93168	130	751	59	054

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Datum 1908	Nr. 7		Nr. 9		t	p mm Hg	$t - t_n$
	w	t_p	w	t_p			
6. 5.	0,6978693	59,787°	0,7068821	59,786°	59,421°	145,29	+0,020°
	708	788	858	788	422	5,33	015
	604	783	746	783	417	5,30	014
	0,6987690	60,196	0,7072969	60,196	832	148,04	026
	698	197	944	195	832	8,07	022
	606	192	862	192	828	8,07	018
	0,7208364	70,221	0,7296377	70,218	69,899	232,66	-0,001
	263	216	943	217	897	2,66	-0,008
	298	218	845	217	897	2,69	-0,006
	0,7211747	375	0,7299865	375	70,056	4,28	-0,004
	778	376	870	375	057	4,28	-0,008
	659	371	866	375	054	4,24	-0,002
	0,7210477	70,317	0,7298562	70,316	69,997	233,57	+0,007
	461	316	529	315	997	3,56	008
	448	316	515	314	996	3,55	008
7. 5.	0,7214645	506	0,7302766	505	70,187	5,50	008
	734	510	881	510	192	5,51	010
	672	508	808	507	190	5,51	008
	0,7419809	79,827	0,7510516	79,824	79,578	349,20	-0,008
	755	824	524	825	577	11	-0,002
	780	823	397	819	574	10	-0,005
	0,7422698	958	0,7513446	956	712	351,06	-0,004
	711	958	436	955	712	05	-0,003
	658	956	445	956	711	04	-0,004
	0,7420642	79,864	0,7511372	79,863	79,617	349,48	+0,012
	608	863	319	861	616	44	014
	685	866	400	864	619	45	016
	0,7426177	80,116	0,7516993	80,115	872	853,07	015
	147	114	928	112	869	03	015
	142	114	958	113	869	05	013
8. 5.	0,7646327	90,117	0,7739888	90,114	89,978	525,26	+0,008
	290	115	917	115	89,977	5,25	003
	334	117	913	115	89,978	5,25	004
	0,7648338	208	0,7741982	208	90,071	7,12	003
	360	209	960	207	071	7,10	004
	364	209	945	206	070	7,12	002

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Datum 1908	Nr. 7		Nr. 9		t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
	w	t_p	w	t_p			
21. 5.	0,8023258	107,240°	0,8121638	107,239°	107,359°	982,36	+0,014°
0,020°							
0,015	3153	235	1521	234	355	2,31	012
0,014	3136	235	1501	233	354	2,35	010
0,026	4236	285	2637	284	405	3,92	014
0,022	4277	286	2633	284	406	3,98	013
0,018	4231	284	2613	283	405	3,98	012

Tab. 12 enthält in ähnlicher Anordnung die Beobachtungen, die mit dem kleinen Siedeapparat (Fig. 6) angestellt wurden. Sie beziehen sich mit einer Ausnahme auf Temperaturen unterhalb 100°. Es wurden hier stets die beiden Thermometer Nr. 7 und Nr. 9 beobachtet, die sich in den Röhren T_1 und T_2 befanden. Ihre Angaben unterscheiden sich voneinander meistens nur um wenige tausendstel Grad. Deshalb sind nur die aus den beobachteten Widerständen abgeleiteten Temperaturen t_p getrennt aufgeführt, die Temperaturen t geben das Mittel der beiden Thermometer an.

Der Druck im Siedeapparat war anfangs wegen undichter Stellen in den Leitungen nicht ganz konstant. Später änderte er sich bei stundenlangem Sieden nur um wenige hundertstel Millimeter. Größere Schwankungen führten wir dann absichtlich zwischen den Beobachtungen herbei, und zwar wurde dabei der Druck vergrößert, da bei dem umgekehrten Vorgang, der die Dampfentwicklung beschleunigt, leicht Wasser in die Druckleitung hinübertritt. Hierfür war freilich auch noch eine Falle zwischen der künstlichen Atmosphäre und dem Rückflußkühler vorgesehen.

V. Beobachtungsergebnisse.

Aus den Abweichungen $t - t_{Th}$ (beobachtete Temperatur, vermindert um die aus dem beobachteten Druck nach der Thiesenschen Formel berechneten Temperatur) sind Mittelwerte für jeden Beobachtungssatz gebildet und in Tab. 13

nach den zugehörigen Temperaturen t_{Th} angeordnet. Fig. 8, Taf. VIII, gibt eine graphische Darstellung dieser Tabelle. Die Werte sind durch Punkte bezeichnet. Wie man sieht, weicht selten ein Punkt um mehr als $0,01^\circ$ von der Kurve ab, die unter gleichmäßiger Berücksichtigung aller Beobachtungen eingezeichnet wurde.

Tabelle 13.

t_{Th}	$t - t_{Th}$	t_{Th}	$t - t_{Th}$
50,6°	+ 0,041°	132,6°	+ 0,062°
51,5	+ 0,053	140,4	0,079
59,6	+ 0,019	140,8	0,073
62,0	+ 0,035	155,0	0,120
70,0	- 0,003	160,0	0,137
70,6	+ 0,008	161,4	0,151
79,7	- 0,004	167,2	0,176
79,7	+ 0,014	171,4	0,188
80,0	+ 0,011	179,5	0,239
90,0	0,003	180,0	0,240
90,1	0,009	180,9	0,238
90,3	0,006	189,4	0,285
107,4	0,013	191,0	0,286
110,6	0,011	191,0	0,291
111,2	0,016	197,9	0,339
119,7	0,027	199,9	0,354
120,2	0,030	200,7	0,344
129,8	0,053	203,4	0,363
132,0	0,057	203,4	+ 0,364

Das punktierte Stück unter 50° ist nach den Beobachtungen von Thiesen und Scheel konstruiert, die man vorläufig als die wahrscheinlichsten dieses Intervalles ansehen wird. Sie sind durch + bezeichnet. Ferner findet man über 100° noch mit \times markierte Punkte, welche die Beobachtungen von Knoblauch, Linde und Klebe bedeuten. Die Mittelwerte, welche diese Forscher für den Sättigungsdruck von 10 zu 10° zwischen 100 und 180° unter Vorbehalt mitteilen, stimmen mit unseren Resultaten gut überein. Die Einzelwerte jedoch, die, so weit sie angegeben sind, in Fig. 8 aufgenommen wurden, zeigen Abweichungen bis zu $\pm 0,2^\circ$.

Von Interesse ist es noch, unsere Ergebnisse mit denen Regnaults zu vergleichen, dessen Messungen sich über das Intervall von $0-230^{\circ}$ erstrecken und die bisher stets bei allen Anwendungen zugrunde gelegt worden sind. Da die Einzelbeobachtungen entsprechend der damaligen Meßgenauigkeit Unterschiede von mehreren zehntel Grad untereinander aufweisen, so kommt natürlich viel auf eine richtige Auswahl und Interpolation des Beobachtungsmateriales an. Tab. 14 enthält die Differenzen zwischen unseren Beobachtungen und den Regnaultschen, in Temperatur ausgedrückt. Für diese haben wir einmal die Darstellung von Regnault selbst (*H*-Formel), dann die von Broch und drittens die von Henning zugrunde gelegt. Die letzte liefert wohl die wahrscheinlichsten Werte, da sich gegen die Darstellung Regnaults sowohl, wie gegen die Brochs manche Bedenken geltend machen lassen.

Tabelle 14.

<i>t</i>	Holborn u. Henning—Regnault		
	nach <i>H</i> -Formel	nach Broch	nach Henning
50°	- 0,06°	- 0,07°	- 0,02°
60	- 0,05	- 0,04	- 0,02
70	- 0,04	- 0,02	- 0,01
80	- 0,03	- 0,01	- 0,01
90	- 0,02	- 0,02	0,00
100	0,00	0,00	0,00
110	+ 0,02		0,00
120	+ 0,05		+ 0,01
130	+ 0,08		+ 0,01
140	+ 0,11		+ 0,02
150	+ 0,13		+ 0,02
160	+ 0,16		+ 0,02
170	+ 0,18		+ 0,01
180	+ 0,19		+ 0,02
190	+ 0,19		+ 0,01
200	+ 0,17		+ 0,02

Unter dieser Annahme liegen die Unterschiede zwischen Regnaults und unseren Messungen zwischen 0,00 und 0,02°, sind also fast verschwindend klein. Dieses Resultat zeigt, daß

Tabelle 16.
Sättigungsdampf des Wasserdampfes (mm Queck Silber).

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0°	4,579	4,924	5,290	5,681	6,097	6,541	7,011	7,511	8,042	8,606
10	9,205	9,840	10,513	11,226	11,980	12,779	13,624	14,517	15,460	16,456
20	17,51	18,62	19,79	21,02	22,32	23,69	25,13	26,65	28,25	29,94
30	31,71	33,57	35,53	37,59	39,75	42,02	44,40	46,90	49,51	52,26
40	55,13	58,14	61,30	64,59	68,06	71,66	75,43	79,38	83,50	87,80
50	92,30	96,99	101,88	106,99	112,30	117,85	123,61	129,63	135,89	142,41
60	149,19	156,24	163,58	171,20	179,18	187,36	195,92	204,80	214,02	223,58
70	233,53	243,8	254,5	265,6	277,1	289,0	301,3	314,0	327,2	340,9
80	355,1	369,7	384,9	400,5	416,7	433,5	450,8	468,6	487,1	506,1
90	525,8	546,1	567,1	588,7	611,0	634,0	657,7	682,1	707,3	733,3
100	760,0	787,5	815,9	845,1	875,1	906,1	937,9	970,6	1004,3	1038,8
110	1074,5	1111,1	1148,7	1187,4	1227,1	1267,9	1309,8	1352,8	1397,0	1442,4
120	1488,9	1536,6	1585,7	1636,0	1687,5	1740,5	1794,7	1850,3	1907,3	1965,8
130	2025,6	2086,9	2149,8	2214,0	2280,0	2347,5	2416,5	2487,3	2559,7	2633,8
140	2709,5	2787,1	2866,4	2947,7	3030,5	3115,3	3202,1	3290,8	3381,3	3474,0
150	3568,7	3665,3	3764,1	3864,9	3968	4073	4181	4290	4402	4517
160	4638	4732	4874	4998	5124	5253	5384	5518	5655	5794
170	5937	6081	6229	6379	6533	6689	6848	7010	7175	7343
180	7514	7688	7866	8046	8230	8417	8608	8802	8999	9200
190	9404	9612	9823	10038	10256	10479	10705	10934	11168	11406
200	11647	11893	12142	12395	12653	12915				

die Regnaultsche Temperaturskala zwischen 50 und 200° mit der von uns zugrunde gelegten fast völlig übereinstimmt. Unterhalb 40° weichen Regnaults Messungen des Sättigungsdruckes erheblich von den neueren Beobachtungen ab. Diese Unterschiede haben ihren Grund wohl weniger in der Verschiedenheit der Temperaturskalen als in den Schwierigkeiten der statischen Methode, die Regnault bei den tieferen Temperaturen benutzte.

Zum Schluß geben wir in Tab. 15 die Sättigungsdrucke nach unseren Beobachtungen von Grad zu Grad, so daß eine auf 0,01° genaue Interpolation möglich ist. Die kursiv gedruckten Werte unter 50° sind nach den Beobachtungen von Thiesen und Scheel angefügt. Die Fehlergrenze unserer Resultate wird durch die Genauigkeit des Stickstoffthermometers bestimmt und dürfte auch bei 200° den Betrag von $\pm 0,02^\circ$ nicht überschreiten.

(Eingegangen 9. Juli 1908.)

**2. Die Bewegung kapillarer Grenzflächen
und die Randwinkelgesetze für bewegte reibende
Flüssigkeiten;
von Rudolf H. Weber.**

I. Die Bewegungsgleichungen und die Grenz- und Randbedingungen.

Wendet man das D'Alembertsche Prinzip

$$\sum (X' \delta x + Y' \delta y + Z' \delta z) = 0$$

auf ein System von Flüssigkeiten an, so hat man unter den „verlorenen Kräften“ X' , Y' , Z' die Summe der auf die einzelnen Volumenelemente $d\tau$ wirkenden verlorenen Kräfte, vermehrt um die in den Grenzflächen wirkenden Kapillaren- und Reibungskräfte, zu verstehen.

1. Es sind die verlorenen Kräfte eines Volumenelementes einer Flüssigkeit 1, der Dichte ε_1 , wenn wir sie als inkompressibel voraussetzen, und für die äußeren Kräfte ein Potential Π annehmen, so daß $K = -\text{grad } \Pi$,

$$(1) \quad \begin{cases} X_1 = -\varepsilon_1 \left(\frac{\partial \Pi}{\partial x} - \frac{du_1}{dt} \right) + a_1 \Delta u_1, \\ Y_1 = -\varepsilon_1 \left(\frac{\partial \Pi}{\partial y} - \frac{dv_1}{dt} \right) + a_1 \Delta v_1, \\ Z_1 = -\varepsilon_1 \left(\frac{\partial \Pi}{\partial z} - \frac{dw_1}{dt} \right) + a_1 \Delta w_1. \end{cases}$$

Die letzten, von der Reibung a_1 herrührenden Glieder erhält man bekanntlich aus dem Grundprinzip der Reibung, daß die umgebende Flüssigkeit das Element $d\tau$ in den x -, y -, z -Richtungen mitzuführen sucht mit Kräften, die gegeben sind durch

$$a_1 \int \frac{\partial u_1}{\partial n} d\sigma; \quad a_1 \int \frac{\partial v_1}{\partial n} d\sigma; \quad a_1 \int \frac{\partial w_1}{\partial n} d\sigma,$$

worin die Integrale über die Oberflächen von $d\tau$ zu erstrecken sind. Die Anwendung des Gauss'schen Integralsatzes bringt diese Kräfte auf die Formen

$$a_1 \Delta u_1 d\tau; \quad a_1 \Delta v_1 d\tau; \quad a_1 \Delta w_1 d\tau.$$

2. Diese Reibungskräfte sehen anders aus für ein an der Grenze $O_{1,2}$ mit einer anderen Flüssigkeit gelegenes Element. Wählt man ein solches Element in der Form eines Zylinders, dessen Basisflächen do der Grenzfläche parallel liegen und unendlich klein sind, und dessen Mantelfläche unendlich klein höherer Ordnung ist, so wirkt auf die an die Grenzfläche $O_{1,2}$ angrenzende Basisfläche die äußere Reibung in der x -Richtung

$$b_{1,2}(u_2 - u_1)do,$$

wenn u_2 die x -Komponente der Geschwindigkeit in der angrenzenden Flüssigkeit (2) ist; auf die gegenüberliegende Basisfläche, wie bei der inneren Reibung die Kraftkomponente

$$a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_1} do,$$

und m_1 ist die, relativ zum Zylinder nach außen, relativ zur Grenzfläche $O_{1,2}$ also nach dem Inneren der Flüssigkeit (1) gerichtete Normale. Somit trägt die Reibung an dem Grenzflächen-element do zum D'Alembertschen Prinzip den Beitrag bei:

$$(2) \left\{ a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b(u_1 - u_2) \right\} do \delta x + \left\{ a_1 \frac{\partial v_1}{\partial m_1} - b(v_1 - v_2) \right\} do \delta y + \left\{ a_1 \frac{\partial w_1}{\partial m_1} - b(w_1 - w_2) \right\} do \delta z.$$

3. Die Beiträge der Kapillarkräfte ergeben sich am leichtesten in ihrer Gesamtheit, nämlich als die Abnahmen der kapillaren Oberflächenenergien

$$(3) - \sum a_{1,2} \delta o_{1,2}$$

und hier wird¹⁾

$$(3a) \delta o_{1,2} = - \int_{o_{1,2}} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \delta n do + \int_{a,1} \delta \mu_{1,2} ds + \int_{\sigma} \delta v_{1,2} d\sigma.$$

Es bedeuten in diesem Integrale:

r, r' die Hauptkrümmungsradien, positiv gerechnet, wenn die Krümmungsmittelpunkte von do aus gesehen in der positiven Richtung δn liegen;

δn die virtuelle Normalverschiebung von do , positiv gerechnet vom Medium mit niederem Index in das Medium mit höherem;

1) Vgl. z. B. C. F. Gauss, Allgemeine Grundlagen einer Theorie der Gestalt von Flüssigkeiten im Zustand des Gleichgewichtes. Ostw. Klassiker Nr. 135, Anm. 2. p. 69 von H. Weber.

es sei δh eine virtuelle Verschiebung der Grenzlinie σ der drei Flüssigkeiten;

i_1, i_2, i_3 seien die Winkel die δh mit den drei Oberflächen bzw. $O_{2,3}, O_{3,1}, O_{1,2}$ bilden, und zwar sollen die Winkel gemeint sein, die die über σ hinaus gedachten Fortsetzungen dieser Grenzflächen mit δh einschließen (Figur). Nach diesen Festsetzungen wird

$$(4) \quad \begin{cases} \delta o_{1,g} = \int_{s_{1,2}} \delta k_{1,2} ds_{1,2} + \int_{s_{1,3}} \delta k_{1,3} ds_{1,3}; \\ \delta o_{2,g} = \int_{s_{2,3}} \delta k_{2,3} ds_{2,3} + \int_{s_{2,1}} \delta k_{2,1} ds_{2,1} \text{ usw.}, \end{cases}$$

weiter:

$$(5) \quad \begin{cases} \delta \mu_{1,2} = \delta k_{1,2} \cos \vartheta_{1,2}; & \delta \mu_{1,3} = \delta k_{1,3} \cos \vartheta_{1,3}; \\ & \delta \mu_{2,3} = \delta k_{2,3} \cos \vartheta_{2,3}; \\ \delta v_{1,2} = \delta h \cos i_3; & \delta v_{2,3} = \delta h \cos i_1; & \delta v_{1,3} = \delta h \cos i_2; \end{cases}$$

und hierin gilt:

$$(6) \quad \delta k_{1,2} = -\delta k_{2,1}; \quad \cos \vartheta_{1,2} = -\cos \vartheta_{2,1}.$$

Die Gleichungen (1) bis (6) lassen das D'Alembertsche Prinzip in der Form erscheinen:

$$(7) \quad \begin{aligned} & \sum_{1,2,3} \int_{\tau} (X_1 \delta x_1 + Y_1 \delta y_1 + Z_1 \delta z_1) d\tau \\ & + \sum_{1,2,3} \int_{O_{1,g}} \left\{ a_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b_{1,g} u_1 \right) \delta x_1 + (\dots y \dots) + (\dots z \dots) \right\} do \\ & + \sum_{12,23,31} \int_{O_{1,2}} \left\{ \left[\left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b_{1,2} (u_1 - u_2) \right) \delta x_1 \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_2} - b_{1,2} (u_2 - u_1) \right) \delta x_2 \right] + (\dots y \dots)(\dots z \dots) \right\} do \\ & + \sum_{12,23,31} \int_{O_{1,2}} \alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \delta n_{1,2} do \\ & - \sum_{12,23,31} \int_{s_{1,2}} (\alpha_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} + \alpha_{1,g} - \alpha_{2,g}) \delta k_{1,2} ds \\ & - \int_{\sigma} (\alpha_{1,2} \cos i_3 + \alpha_{2,3} \cos i_1 + \alpha_{1,3} \cos i_2) \delta h d\sigma = 0. \end{aligned}$$

In den Integralen bedeutet $+(..y..)(..z..)$, daß die davorstehenden Ausdrücke für die y - und z -Komponente zu wiederholen sind.

Es sind in dieser Gleichung die Variationen δx , δy , δz , δn , δk , δh nicht voneinander unabhängig. So sind die δx , δy , δz überall im Raume an die Stetigkeitsbedingungen geknüpft

$$(8a) \quad \frac{\partial \delta x}{\partial x} + \frac{\partial \delta y}{\partial y} + \frac{\partial \delta z}{\partial z} = 0.$$

An einer Grenzfläche ist

$$\delta \bar{x}_1 \cos(nx) + \delta \bar{y}_1 \cos(ny) + \delta \bar{z}_1 \cos(nz) - \delta n_{1,2} = 0,$$

wenn n die, von 1 nach 2 weisende Normalenrichtung bedeutet. $\delta \bar{x}$ bedeutet den an der Grenzfläche gültigen Wert von δx .

An einer Grenzlinie $s_{1,2}$ wird:

$$\delta \bar{x}_1 \cos(kx) + \delta \bar{y}_1 \cos(ky) + \delta \bar{z}_1 \cos(kz) - \delta k_{1,2} = 0.$$

An der Grenzlinie σ :

$$\delta \bar{x}_1 \cos(hx) + \delta \bar{y}_1 \cos(hy) + \delta \bar{z}_1 \cos(hz) - \delta h = 0$$

und hierin bedeutet $\delta \bar{x}$ den Wert von δx an einer Grenzlinie.

Man macht in (7) die Variationen voneinander unabhängig, indem man diese Bedingungsgleichungen mit, zunächst willkürlichen Ortsfunktionen multipliziert, über ihren Gültigkeitsbereich integriert und zu (7) addiert. Die zu addierenden Integrale werden so:

$$\int_{\tau_1} p \left(\frac{\partial \delta x}{\partial x} + \frac{\partial \delta y}{\partial y} + \frac{\partial \delta z}{\partial z} \right) d\tau = 0$$

und das gibt partiell integriert:

$$(\delta m_1 = -\delta n_{1,2} = +\delta n_{2,1} = -\delta m_2),$$

$$(8) \quad \sum_{1,2,3} \left\{ - \int_{\tau_1} \left(\frac{\partial p_1}{\partial x} \delta x + \frac{\partial p_1}{\partial y} \delta y + \frac{\partial p_1}{\partial z} \delta z \right) d\tau - \int \bar{p}_1 \delta m d\sigma \right\} = 0,$$

$O_{1,2} + O_{1,3} + O_{2,3}$

$$(9) \quad \sum_{1,2,3} \left\{ \int_{O_{1,2}} \lambda_{1,2} (\delta \bar{x}_1 \cos(nx) + \delta \bar{y}_1 \cos(ny) + \delta \bar{z}_1 \cos(nz)) d\sigma \right\} = 0,$$

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} & \sum_{12,23,31} \int_{O_{1,2}} \lambda_{1,2} (\delta \bar{x}_1 \cos(nx) + \delta \bar{y}_1 \cos(ny) + \delta \bar{z}_1 \cos(nz) - \delta n_{1,2}) d\sigma = 0, \\ & \sum_{12,23,31} \int_{O_{1,3}} \lambda_{2,1} (\delta \bar{x}_2 \cos(nx) + \delta \bar{y}_2 \cos(ny) + \delta \bar{z}_2 \cos(nz) - \delta n_{1,2}) d\sigma = 0, \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned}
 (11) \quad & \left\{ \begin{aligned} \sum_{12, 28, 31} \int_{s_{1,2}} \kappa_{1,2} (\delta \bar{x}_1 \cos(kx) + \delta \bar{y}_1 \cos(ky) + \delta \bar{z}_1 \cos(kz) - \delta k_{1,2}) ds &= 0, \\ \sum_{12, 28, 31} \int_{s_{1,2}} \kappa_{2,1} (\delta x_2 \cos(kx) + \delta \bar{y}_2 \cos(ky) + \delta \bar{z}_2 \cos(kz) - \delta k_{1,2}) ds &= 0, \end{aligned} \right. \\
 (12) \quad & \sum_{1,2,3} \int_{\sigma} \kappa_1 (\delta \bar{x}_1 \cos(hx) + \delta \bar{y}_1 \cos(hy) + \delta \bar{z}_1 \cos(hz) - \delta h) ds = 0.
 \end{aligned}$$

Die Gleichungen (11), (12) sind vorerst irrelevant. Die Addition der Gleichungen (8) bis (12) macht die virtuellen Verdrückungen untereinander unabhängig, soweit sie sich nicht auf ein und dasselbe Element und ein und dieselbe Richtung beziehen. Diese Unabhängigkeit fordert dann die Gleichungen:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{in } \tau_1: X_1 &\equiv -\varepsilon_1 \left(\frac{\partial \Pi_1}{\partial x} - \frac{d u_1}{d t} \right) + a_1 \Delta u_1 = \frac{\partial p_1}{\partial x}, \\ Y_1 &\equiv -\varepsilon_1 \left(\frac{\partial \Pi_1}{\partial y} - \frac{d v_1}{d t} \right) + a_1 \Delta v_1 = \frac{\partial p_1}{\partial y}, \\ Z_1 &\equiv -\varepsilon_1 \left(\frac{\partial \Pi_1}{\partial z} - \frac{d w_1}{d t} \right) + a_1 \Delta w_1 = \frac{\partial p_1}{\partial z} \end{aligned} \right.$$

und die entsprechenden Gleichungen in den übrigen Flüssigkeiten, d. h. also die allgemeinen Bewegungsgleichungen einer reibenden inkompressibeln Flüssigkeit. Weiter folgt:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{an } O_{1,2}: a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b_{1,2} (u_1 - u_2) &= -\lambda_{1,2} \cos(nx), \\ a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_2} - b_{1,2} (u_2 - u_1) &= -\lambda_{2,1} \cos(nx), \\ a_1 \frac{\partial v_1}{\partial m_1} - b_{1,2} (v_1 - v_2) &= -\lambda_{1,2} \cos(ny), \\ a_2 \frac{\partial v_2}{\partial m_2} - b_{1,2} (v_2 - v_1) &= -\lambda_{2,1} \cos(ny), \\ a_1 \frac{\partial w_1}{\partial m_1} - b_{1,2} (w_1 - w_2) &= -\lambda_{1,2} \cos(nz), \\ a_2 \frac{\partial w_2}{\partial m_2} - b_{1,2} (w_2 - w_1) &= -\lambda_{2,1} \cos(nz); \\ \text{an } O_{1,g}: a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b_{1,g} u_1 &= -\lambda_{1,g} \cos(nx), \\ a_1 \frac{\partial v_1}{\partial m_1} - b_{1,g} v_1 &= -\lambda_{1,g} \cos(ny), \\ a_1 \frac{\partial w_1}{\partial m_1} - b_{1,g} w_1 &= -\lambda_{1,g} \cos(nz). \end{aligned} \right.$$

Läßt man hierin für den Moment an einem Orte die Z -Richtung mit der normalen Richtung $n = n_{1,2}$ vom Medium 1 ins Medium 2 zusammenfallen, und bezeichnet man die n -Komponente der Geschwindigkeit mit s , eine dazu senkrechte, also tangentielle Komponente mit t , so folgen hieraus Verallgemeinerungen der O. E. Meyerschen Grenzbedingungen der Reibung¹⁾ für nicht konstant bleibende Grenzflächen

$$(15) \quad a_1 \frac{\partial t_1}{\partial m_1} - b_{1,2}(t_1 - t_2) = 0; \quad a_2 \frac{\partial t_2}{\partial m_2} - b_{1,2}(t_2 - t_1) = 0$$

und

$$(16) \quad a_1 \frac{\partial s_1}{\partial m_1} + a_2 \frac{\partial s_2}{\partial m_2} = -(\lambda_{1,2} + \lambda_{2,1}).$$

Es ist hierin der Definition nach

$$-m_1 = m_2 = n = n_{1,2}.$$

Zur Gleichung (16) gelangt man auch durch Multiplikation der Gleichungen (14) mit den Kosinus, die ihre rechten Seiten bereits enthalten, und Addition; zur Gleichung (15) durch Multiplikation der Gleichungen (14) mit bzw. $\cos tx$, $\cos ty$, $\cos tz$ und Addition, wenn t eine zu n normale Richtung bedeutet.

An den Wandflächen folgen aus (7) die O. E. Meyerschen Gleichungen selber, die sich aus (15) durch Spezialisierung ergeben. Weiter folgt aus den Oberflächenintegralen von (7) als Gleichung der Grenzfläche eine Verallgemeinerung des ersten Laplaceschen Satzes:

$$\alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) = (\bar{p}_2 - \bar{p}_1) + (\lambda_{1,2} + \lambda_{2,1}),$$

oder

$$(17) \quad \alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) = (\bar{p}_2 - \bar{p}_1) - \left(a_1 \frac{\partial s_1}{\partial m_1} + a_2 \frac{\partial s_2}{\partial m_2} \right),$$

wo \bar{p}_2 , \bar{p}_1 entsprechend den Gleichungen (13) zu bestimmen sind. Im Falle des Gleichgewichtes geht z. B. (17) über in die bekannte Oberflächengleichung:

$$\alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) = \varepsilon_1 \bar{H}_1 - \varepsilon_2 \bar{H}_2 + \text{Const.},$$

1) O. E. Meyer, „Über die Reibung der Flüssigkeiten“. Crelles Journ. f. Math. 59. p. 229. 1861.

und wenn nur die Schwere wirkt

$$\alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) g \bar{z} + \text{Const.}$$

Für die Funktionen $\alpha_{1,2}$, α_1 folgt, wenn man von unendlich großen Kräften oder Geschwindigkeiten (vgl. später unter II) absieht, daß sie verschwinden müssen, und dann weiter aus den Linienintegralen in (7):

$$(18) \quad \alpha_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} + \alpha_{1,g} - \alpha_{2,g} = 0.$$

$$(19) \quad \alpha_{1,2} \cos i_3 + \alpha_{2,3} \cos i_1 + \alpha_{3,1} \cos i_2 = 0.$$

Die Gleichung (18) ist die der Konstanz des Randwinkels (zweiter Laplacescher Satz); Gleichung (19) enthält den „Neumannschen Satz“. Sie sagt aus, daß die Kapillarkonstanten in den Richtungen, in denen die Kapillarkräfte wirken, als Längen aufgetragen, und auf eine beliebige Richtung projiziert, die Projektionssumme 0 ergeben, d. h. daß die Kapillarkräfte sich zum Polygon schließen.

Es folgt aus der Gültigkeit dieser zwei Sätze im Falle reibender Bewegung, daß auch im Falle bewegter Flüssigkeiten die Kapillarkräfte an einer Grenzlinie in sich immer im Gleichgewicht stehen.

II. Die Größenordnung der zur Randwinkeländerung erforderlichen Kräfte.

Es ist evident, daß trotz des vorstehenden Resultates die Randwinkel von Flüssigkeitsoberflächen von den durch (18), (19) gegebenen Gesetzen abweichen können. Taucht man einen Körper in eine Flüssigkeit, so wird z. B. im Moment der Berührung der Randwinkel gestört sein. Daß unser Resultat damit nicht übereinstimmt, ist die Folge von Vernachlässigungen in der Theorie, die nur erlaubt sind, solange wir unendliche Kräfte oder Geschwindigkeiten ausschließen.

Wir haben angenommen, daß die Variationen δx , δy , δz im Raumintegral der Gleichung (7) nur der Bedingungsgleichung (8a) unterworfen sind; das ist auch richtig bis auf einen unendlich kleinen Anteil, nämlich bis auf die Variationen der Elemente, die den Grenzflächen unendlich benachbart sind. Diese bilden zu dem Raumintegral nur einen unendlich kleinen

Beitrag, der streng genommen aus dem Raumintegral abgesondert werden müßte und sich als ein Oberflächenintegral darstellen würde. Dieses Oberflächenintegral aber wäre verschwindend klein gegen die übrigen Oberflächenintegrale, so lang in seinem Integrand nicht unendlich groß werdende Faktoren auftreten.

Aus demselben Grund müßte man aus den Oberflächenintegralen von (7) Glieder herausnehmen — (die sich dann als Kurvenintegrale gestalten würden) —, weil diese Glieder den Grenzbedingungen (10), (11), (12) unterworfen wären. Ja, man müßte streng genommen vom Raumintegral in (7) auch noch Linienintegrale abspalten, deren Beiträge aber unendlich klein höherer Ordnung würden, und von denen wir füglich definitiv absehen dürfen, auch wenn wir jetzt unendlich große Kräfte oder Geschwindigkeiten nicht mehr ausschließen.

Fassen wir so die sämtlichen Oberflächenintegrale über $O_{1,2}$ inklusive der aus den Raumintegralen abgespaltenen aus Gleichung (7) und den Gleichungen (8) bis (12) zusammen, so folgt:

$$(20) \left\{ \begin{aligned} & \int_{O_{1,2}} (X_1 \delta x_1 + Y_1 \delta y_1 + Z_1 \delta z_1 + X_2 \delta x_2 + Y_2 \delta y_2 + Z_2 \delta z_2) \delta n do \\ & + \int_{O_{1,2}} \left\{ \left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b_{1,2} (u_1 - u_2) \right) \delta x_1 \right. \\ & \quad \left. + \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_2} - b_{1,2} (u_2 - u_1) \right) \delta x_2 + (\dots) + (\dots) \right\} do \\ & + \int_{O_{1,2}} \alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \delta n do + \int_{O_{1,2}} (\bar{p}_1 - \bar{p}_2) \delta n do \\ & + \int_{O_{1,2}} \lambda_{1,2} (\delta x_1 \cos nx + \delta y_1 \cos ny + \delta z_1 \cos nz - \delta n_{1,2}) do \\ & + \int_{O_{1,2}} \lambda_{2,1} (\delta x_2 \cos nx + \delta y_2 \cos ny + \delta z_2 \cos nz - \delta n_{1,2}) do = 0, \end{aligned} \right.$$

und daraus, wenn man zunächst die mit δn multiplizierten Glieder zusammen nimmt:

$$(21) \left\{ \alpha \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) = (\bar{p}_2 - \bar{p}_1) + (\lambda_{1,2} - \lambda_{2,1}) - (X_1 \delta x_1 + X_2 \delta x_2 + (\dots) + (\dots)) \right.$$

Die übrigen Glieder liefern dann:

$$(22) \quad \begin{cases} a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b_{1,2}(u_1 - u_2) = -\lambda_{1,2} \cos nx, \\ a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_2} - b_{1,2}(u_2 - u_1) = -\lambda_{2,1} \cos nx \text{ usw.} \end{cases}$$

wie die Gleichungen (14).

Zu demselben Resultat muß man auch kommen, wenn man in (20) zuerst alle Glieder zusammenfaßt, die $\delta x_1, \delta y_1, \dots$ enthalten. Die Glieder, die ein Produkt $\delta x \cdot \delta n$ enthalten, treten dann zu (22) anstatt zu (21) und es folgt nur eine andere Form der Funktionen $\lambda_{1,2}, \lambda_{2,1}$. Das Endresultat ist, wie man auch vorgeht:

$$(23) \quad \left\{ \alpha \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) = (\bar{p}_2 - \bar{p}_1) - \left(a_1 \frac{\partial s_1}{\partial m_1} + a_2 \frac{\partial s_2}{\partial m_2} \right) \right. \\ \left. - (X_1 \delta x_1 + X_2 \delta x_2 + (\dots y \dots) + (\dots z \dots)) \right.$$

als Differentialgleichung der Oberfläche.

Es sind hierin noch die $\delta x_1, \dots$ willkürlich. Rein mathematisch sagt also diese Gleichung nichts anderes aus als die Gleichung (17).

Physikalisch könnte δn als die Schichtdicke aufgefaßt werden, innerhalb deren sich Punkte befinden, die als Punkte der „Grenze“ zwischen τ_1 und τ_2 aufgefaßt werden können, die Dicke der „Übergangsschicht“ oder auch den „Durchmesser der Molekularwirkungssphäre.“

Wählt man δn als virtuelle Verschiebung, so wird sich der letzte Klammerausdruck in (23) darstellen lassen als

$$(N_1 + N_2) \delta n$$

und $N_1 + N_2$ gibt die Kraft an, die erforderlich ist, um ein am Rande der Übergangsschicht gelegenes Element aus der Gestalt der dynamischen Gleichgewichtsfläche normal herauszuführen. Diese Kraft muß unendlich groß sein wie $1/\delta n$, oder das einmal abgelenkte Teilchen wird, entsprechend den Gleichungen (13) mit unendlicher Geschwindigkeit an seinen Ort zurückkehren.

Da die Vorgänge im Innern der Übergangsschicht nicht genügend bekannt sind, so können wir aus (23) nur schließen, daß die Gleichung (17) nur dann richtig ist, wenn wir Kräfte,

Geschwindigkeiten, Beschleunigungen ausschließen, die so groß sind, daß ihre Größenordnung durch $1/\rho$ gegeben ist, wenn ρ die „Molekularwirkungsweite“ bedeutet.

Nimmt man in gleicher Weise aus den Oberflächenintegralen über $O_{1,2}$, $O_{1,g}$, $O_{2,g}$ die Glieder heraus, die drei unendlich schmale, an die Randkurve $s_{1,2}$ angrenzende Streifen erfüllen, so lassen diese sich darstellen durch Linienintegrale über $s_{1,2}$. Die Streifenbreiten werden dann

$$\delta k_{1,2}; \delta k_{1,2}; \delta \mu_{1,2} = \delta k_{1,2} \cdot \cos \vartheta_{1,2}.$$

In der Nachbarschaft von $s_{1,2}$ wird ferner

$$\delta \bar{n} = \delta k_{1,2} \cdot \sin \vartheta_{1,2},$$

und die Integrale über $s_{1,2}$ aus (7) und (8) bis (12) herausgenommen, geben:

$$\begin{aligned} & \int_{s_{1,2}} \left\{ \left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_{1,g}} - b_{1,g} u_1 \right) \delta x_1 + \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_{2,g}} - b_{2,g} u_2 \right) \delta x_2 \right. \\ & \quad \left. + (..y..) + (..z..) \right\} \delta k \cdot ds \\ & + \int_{s_{1,2}} \left\{ \left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_{1,2}} - b_{1,2} (u_1 - u_2) \right) \delta x_1 + \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_{2,1}} - b_{1,2} (u_2 - u_1) \right) \delta x_2 \right. \\ & \quad \left. + (..y..) + (..z..) \right\} \delta k \cos \vartheta_{1,2} \cdot ds \\ & + \int_{s_{1,2}} \alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \delta k^2 \sin \vartheta_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} \cdot ds \\ & \quad - \int_{s_{1,2}} (\alpha_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} + \alpha_{1,g} - \alpha_{2,g}) \delta k \cdot ds \\ & + \int_{s_{1,2}} x_{1,2} (\delta x_1 \cos(xk) + \delta y_1 \cos(yk) + \delta z_1 \cos(zk) - \delta k) \cdot ds \\ & + \int_{s_{1,2}} x_{1,2} (\delta x_2 \cos(xk) + \delta y_2 \cos(yk) + \delta z_2 \cos(zk) - \delta k) \cdot ds = 0. \end{aligned}$$

Bei den Gliedern, die mehrere virtuelle Verschiebungen als Produkt enthalten, ist es wieder gleichgültig, zu welcher der beiden Variationen wir sie rechnen. Zweckmäßig faßt man die mit $\delta x \dots$ multiplizierten zunächst zusammen, dann die übrigen. Es folgt dann:

$$(24) \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_{1,1}} - b_{1,2} (u_1 - u_2) \right) \cos \vartheta_{1,2} + \left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_{1,g}} - b_{1,g} u_1 \right) \right\} \delta k \\ & \quad = -\alpha_{1,2} \cos(xk) \\ & \left\{ \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_{2,1}} - b_{1,2} (u_2 - u_1) \right) \cos \vartheta_{1,2} + \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_{2,g}} - b_{2,g} u_2 \right) \right\} \delta k \\ & \quad = -\alpha_{2,1} \cos(xk) \\ & \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (\cdot \cdot y \cdot \cdot) \cdot \cdot \cdot \cdot \\ & \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (\cdot \cdot z \cdot \cdot) \cdot \cdot \cdot \cdot \end{aligned} \right.$$

und

$$(25) \left\{ \begin{aligned} & \alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \delta k \sin \vartheta_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} \\ & \quad - (\alpha_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} + \alpha_{1,g} - \alpha_{2,g}) = (\alpha_{1,2} + \alpha_{2,1}). \end{aligned} \right.$$

Die Gleichungen (24) sagen aus: Die in den geschweiften Klammern stehenden Glieder sind die x -, y -, z -Komponenten von zwei Vektoren, die die Richtungen von k und die Beträge $-\alpha_{1,2}/\delta k$; $-\alpha_{2,1}/\delta k$ haben. Bezeichnet man die resultierenden Geschwindigkeiten in den Flüssigkeiten mit V_1 und V_2 , mit $\bar{V}_{1,k}$, $\bar{V}_{2,k}$ ihre Komponenten nach k in der Nachbarschaft von $s_{1,2}$, so wird

$$(26) \left\{ \begin{aligned} & \alpha_{1,2} + \alpha_{2,1} = - \left\{ a_1 \left(\frac{\partial \bar{V}_{1,k}}{\partial m_{1,2}} \cos \vartheta_{1,2} + \frac{\partial \bar{V}_{2,k}}{\partial m_{1,g}} \right) \right. \\ & \quad + a_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_{2,k}}{\partial m_{2,2}} \cos \vartheta_{1,2} + \frac{\partial \bar{V}_{2,k}}{\partial m_{2,g}} \right) \\ & \quad \left. - (b_{1,g} \bar{V}_{1,k} + b_{2,g} \bar{V}_{2,k}) \right\} \delta k. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichungen (25) und (26) ergeben also das Gesetz:

$$(27) \quad \alpha_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} - \alpha_{1,g} - \alpha_{2,g} = U \cdot \delta k.$$

Hierin ist U von der äußeren Reibung in $O_{1,2}$ unabhängig, nicht aber von der Reibung an den Wandflächen. Außer den Reibungen enthält U durch Vermittelung der Gleichungen (17) und (13) den kapillaren Grenzflächendruck und damit die äußeren Kräfte, die Geschwindigkeiten und Beschleunigungen.

Das heißt: Eine Störung des kapillaren Randwinkels ist nur durch unendlich große, äußere Kräfte möglich, oder sie hat unendlich große Beschleunigungen oder Geschwindigkeiten zur Folge. Die Unendlichkeit ist von der Ordnung $1/\delta k$.

Wir können U als ein Maß für die Stabilität des Randwinkels auffassen. Dann folgt also, der Randwinkel ist um so

stabiler, je kleiner δk ist. Mathematisch ist nun aber δk willkürlich, und der mathematische Randwinkel wäre zu definieren durch

$$\cos \vartheta_{1,2} = \lim_{\delta k_{1,2} \rightarrow 0} \frac{\delta \mu_{1,2}}{\delta k_{1,2}},$$

und (27) enthielte wieder nichts anderes als den zweiten Laplaceschen Satz.

Physikalisch aber gelten die kapillaren Gesetze nur außerhalb der molekularen Wirkungsweite ϱ von den Randlinien, und es ist

$$\cos \vartheta_{1,2} = \lim_{\delta k_{1,2} = \varrho} \frac{\delta \mu_{1,2}}{\delta k_{1,2}}.$$

Das heißt: Die Stabilität des Randwinkels ist von der Größe $1/\varrho$, umgekehrt proportional der molekularen Wirkungsweite. Eine Störung des Randwinkels ist mit Kräften, Beschleunigungen, Geschwindigkeiten verbunden, die von der Größenordnung $1:\varrho$ sind.

Sieht man von den Reibungskräften ab, so tritt nach Gleichung (25) zunächst eine Oberflächenkrümmung von der Größenordnung $1:\varrho$ auf, die sich dann nach den dynamischen Gesetzen (13) und (17) ausgleichen muß, also unendlich große Geschwindigkeiten zur Folge haben wird, wenn nicht unendlich große Reibungskoeffizienten existieren.

In analoger Weise führen die Linienintegrale über σ in (7) bis (12) zu den Gleichungen:

$$(28) \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_{1,2}} - b_{1,2} (u_1 - u_2) \right) \cos i_3 \right. \\ & \quad \left. + \left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_{1,3}} - b_{1,3} (u_1 - u_3) \right) \cos i_2 \right\} \delta h = - x_1 \cos(xh) \\ & \left\{ \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_{1,2}} - b_{1,2} (u_2 - u_1) \right) \cos i_3 \right. \\ & \quad \left. + \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_{2,3}} - b_{2,3} (u_2 - u_3) \right) \cos i_1 \right\} \delta h = - x_2 \cos(xh) \\ & \left\{ \left(a_3 \frac{\partial u_3}{\partial m_{1,2}} - b_{1,2} (u_3 - u_1) \right) \cos i_2 \right. \\ & \quad \left. + \left(a_3 \frac{\partial u_3}{\partial m_{2,3}} - b_{2,3} (u_3 - u_2) \right) \cos i_1 \right\} \delta h = - x_3 \cos(xh) \\ & \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (\cdot \cdot y \cdot \cdot) \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ & \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (\cdot \cdot z \cdot \cdot) \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \end{aligned} \right.$$

$$(29) \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \sin i_3 \cos i_3 + \alpha_{2,3} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \sin i_1 \cos i_1 \right. \\ & \quad \left. + \alpha_{3,1} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \sin i_2 \cos i_2 \right\} \delta h \\ & - (\alpha_{1,2} \cos i_3 + \alpha_{2,3} \cos i_1 + \alpha_{3,1} \cos i_2) = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3). \end{aligned} \right.$$

Durch Multiplikation der dreimal drei Gleichungen mit bzw. $\cos(xh)$, $\cos(yh)$, $\cos(zh)$ und Addition folgt, wenn \bar{V}_h die Komponente der Geschwindigkeit in der Richtung h an der Linie σ bedeutet:

$$(30) \left\{ \begin{aligned} & \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = - \left\{ a_1 \left(\frac{\partial V_{1,h}}{\partial m_{1,2}} \cos i_3 + \frac{\partial V_{1,h}}{\partial m_{1,3}} \cos i_2 \right) \right. \\ & \quad + a_2 \left(\frac{\partial V_{2,h}}{\partial m_{2,1}} \cos i_3 + \frac{\partial V_{2,h}}{\partial m_{2,3}} \cos i_1 \right) \\ & \quad \left. + a_3 \left(\frac{\partial V_{3,h}}{\partial m_{3,1}} \cos i_2 + \frac{\partial V_{3,h}}{\partial m_{3,2}} \cos i_1 \right) \right\} \delta h. \end{aligned} \right.$$

Hier ist also das Gesetz der Grenzwinkel von der äußeren Reibung überhaupt unabhängig. Die Ursache dazu liegt darin, daß die drei Flüssigkeiten an der Grenzlinie σ mit un stetig gekrümmten Oberflächen versehen sind, so daß sie hier nur parallel mit σ aufeinander hingleiten können.

Im übrigen sind für die Grenzwinkel die Abweichungen vom Neumannschen Gesetz an die analogen Bedingungen geknüpft, wie die der Randwinkel vom zweiten Laplaceschen Satze: Ihre Stabilität ist von der Größenordnung 1 dividiert durch die Molekularwirkungsweite.

Voraussetzung ist überall, daß die Grenzflächen- und Grenzlinienelemente stets von denselben Teilchen gebildet werden.

Zusammenfassung der Resultate.

Sieht man von unendlich großen Kräften, Beschleunigungen und Geschwindigkeiten ab, so lautet für bewegte reibende Flüssigkeiten

1. die Gleichung einer Grenzfläche

$$\alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) = (\bar{p} - \bar{p}_1) - \left(a_1 \frac{\partial s_1}{\partial m_1} + a_2 \frac{\partial s_2}{\partial m_2} \right),$$

2. die Bedingung der Rand- und Grenzwinkel ebenso wie im Falle des Gleichgewichtes, nämlich

$$\alpha_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} + \alpha_{1,g} - \alpha_{2,g} = 0,$$

$$\alpha_{2,3} \cos i_1 + \alpha_{3,1} \cos i_2 + \alpha_{1,3} \cos i_3 = 0.$$

Unter „unendlich groß“ ist physikalisch zu verstehen: von der Ordnung $1/\rho$, wenn ρ die molekulare Wirkungsweite bedeutet.

Für einige wesentliche Vereinfachungen in der mathematischen Darstellung habe ich meinem Vater, H. Weber in Straßburg, zu danken.

Rostock, den 17. Juni 1908.

(Eingegangen 19. Juni 1908.)

**3. Über die photographische Wirkung
von Metallen und Wasserstoffsuperoxyd
(sogenannte Metallstrahlung);
von Sem Saeland.**

Über die photographische Wirkung von mehreren Metallen und oxydierbaren organischen Substanzen liegen nach J. W. Russels¹⁾ umfassenden Untersuchungen schon viele Beobachtungen vor. Russel hat die betreffende Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyddämpfe zurückgeführt. Streintz und Strohschneider²⁾ schreiben dagegen die Wirkung einer eigenartigen Strahlung zu — den „Metallstrahlen“ —, und Melander³⁾ ultravioletter Strahlung. Auch die photographische Aktivität von mit Ozon behandelten Körpern, über welche eine Reihe Beobachtungen von Villard⁴⁾ und anderen vorliegt, wird von Dony-Hénault⁵⁾ dem Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben.

Über die Wirkung von der letztgenannten Substanz selbst — mag es sich um Lösungen oder die durch Oxydationsprozesse gebildeten Wasserstoffsuperoxyddämpfe handeln — sind auch die Anschauungen verschieden. Russel sieht in ihrer photographischen Wirkung nur eine gewöhnliche chemische Reaktion, während von mehreren späteren Forschern — insbesondere Graetz⁶⁾ — die Wirkung als eine eigentümliche Strahlung oder Radioaktivität aufgefaßt wird.

Die Frage, ob durch jene photographische Wirkung eine besondere spontane Strahlung der Metalle und anderer Körper

1) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 61. p. 424. 1897; 63. p. 102. 1898; 64. p. 409. 1899.

2) F. Streintz u. O. Strohschneider, Ann. d. Phys. 18. p. 198. 1905.

3) G. Melander, Ann. d. Phys. 17. p. 705. 1905.

4) P. Villard, Revue générale des sciences 13. p. 215. 1902.

5) O. Dony-Hénault, Bulletin de l'association belge des chim. p. 79. Februar 1903.

6) L. Graetz, Ann. d. Phys. 9. p. 1100. 1902; Physik. Zeitschr. 4. p. 271. 1902; 5. p. 688. 1903.

nachgewiesen sei oder nicht, eventuell welche Eigenschaften solche oft behauptete Strahlung habe, schien von beträchtlichem Interesse. Ich habe es daher unternommen, diese Frage zu untersuchen, und bringe in der vorliegenden Arbeit diejenigen Ergänzungen zu den schon bekannten Tatsachen, welche eine definitive Entscheidung ermöglichen.

Durch neue Anordnungen bei den Untersuchungen von Metallen und Wasserstoffsuperoxydlösungen glaube ich den unzweifelhaften Beweis dafür erbracht zu haben, daß es sich bei all den erwähnten photographischen Versuchen, wie Russel bereits angenommen hat, nur um gewöhnliche chemische Prozesse handeln kann.

Es dürfte durch dies Resultat auch für manche ähnliche Fälle Vorsicht geboten sein, wo man von photographischer Wirkung unmittelbar auf Strahlung glaubte schließen zu müssen.¹⁾

A. Wirkung der Metalle in Luft.

Wenn ein frisch abgeschmirgeltes Stück Mg, Al oder Zn unmittelbar auf die lichtempfindliche Schicht einer gewöhnlichen Trockenplatte oder in die Nähe derselben gebracht wird, ruft es bekanntlich schon nach einer oder mehreren Stunden auf die Platte eine Wirkung hervor, die wie ein Lichteindruck entwickelt und fixiert werden kann. Bei unmittelbarer Berührung zeichnen sich dabei die Konturen der angewandten Metallstücke ziemlich genau ab, und die Schmirgelstreifen werden auch deutlich abgebildet. In kleiner Entfernung dagegen werden die Konturen diffus, und die photographische Wirkung selbst nimmt außerordentlich rasch ab. Schon in 1 cm Entfernung ist die Wirkung kaum merkbar, und selbst in viel kleineren Abständen besteht sie nur in ganz schwachen, diffusen Schwärzungen.

Auffallend ist — was schon Russel²⁾ und später Streintz und Strohschneider³⁾ gefunden haben —, daß die Intensität

1) Vgl. z. B. Versuche über Strahlung von Organismen: R. Werner, Münchener med. Wochenschrift Nr. 1. 1906; R. Werner und A. von Liechtenberg, Beiträge zur klinischen Chirurgie 52. p. 162. 1906.

2) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 61. p. 427. 1897.

3) F. Streintz u. O. Strohschneider, Ann. d. Phys. 18. p. 198. 1905.

der Wirkung eines Metalles gleich nach dem Abschmiegeln der Stellung des betreffenden Metalles in der Voltaschen Spannungsreihe entspricht. Dieser Regel kann indessen eine andere hinzugefügt werden; es zeigt sich, daß, je kräftiger das Metall gleich nach dem Abschmiegeln wirkt, um so schneller verschwindet auch die Wirkungsfähigkeit. Dies Verhältnis tritt schon bei Vergleichung von Mg mit Zn klar hervor. Bei Mg ist die Wirkung innerhalb der ersten 2 Stunden nach dem Abschmiegeln beinahe ebenso groß wie die gesamte Wirkung nachher. Bei 48 stündiger Exponierung habe ich beispielsweise nur gerade wahrnehmbare Schwärzung der Platte mit einem Stück Mg bekommen, das vor dem Versuch schon 24 Stunden abgeschmiegelt in der Luft gelegen hatte, und bei fortgesetzten Versuchen mit demselben Stück ohne neues Abschmiegeln habe ich keine Wirkung mehr gesehen. Nicht so rasch geht diese Abnahme für Al vor sich, und noch langsamer geht es mit Zn.

In den ersten 24 Stunden nach dem Abschmiegeln ist die Wirkung von Zn erheblich schwächer als die des Magnesiums, bei 24 stündiger Berührungsdauer gibt aber das erstgenannte Metall sehr deutliche Schwärzung der Platte, selbst 5 Tage nach dem Abschmiegeln. Noch länger hält sich die Wirkungsfähigkeit bei Metallen, wie Eisen, Nickel usw., bei welchen überhaupt nie eine Exposition von 24 Stunden genügt, um die Platte sichtbar zu beeinflussen; bei sehr langer Berührung — Monate — bekommt man daher auch bei ihnen deutliche Schwärzung.

Diese Abnahme der Wirkungsfähigkeit mit der Zeit nach dem Abschmiegeln findet nicht statt, wenn das Metall im Vakuum aufbewahrt wird. Ich habe von einem Stück Mg gleich nach dem Abschmiegeln die Luft weggepumpt und habe es so im Vakuum eine Woche lang liegen lassen. Beim Herausnehmen hat es sich beinahe ebenso wirksam gezeigt wie ein frisch abgeschmiegelttes Stück von demselben Metalle.

Besonders kräftige Wirkungen geben, wie auch teilweise von Russel gezeigt, einige Amalgame, vor allen amalgamirtes Zn. Bei diesem ist die Wirkung ungefähr ebenso stark wie bei abgeschmiegelttem Mg; das Amalgam behält auch seine Wirkungsfähigkeit viel länger als Mg, aber nicht so lange wie reines Zn. Auch amalgamirtes Pb ist bedeutend wirksamer

als das reine Pb, und ein Stück Al, dessen Oberfläche mit Hg eingerieben worden ist, bringt selbst in kurzer Zeit eine sehr kräftige Wirkung überall da hervor, wo die kleinen Hg-Partikelchen haften geblieben sind. Die photographische Platte wird daher bei der Entwicklung in diesem Falle nicht gleichmäßig geschwärzt, sondern nur von unregelmäßigen schwarzen Flecken überstreut.

Die vorhergehende Beleuchtung scheint für Metalle ganz ohne Belang zu sein. Ein Stück Al, das im Dunkeln in schwarzem Papier eingewickelt 6 Monate lang gelegen hatte, wirkte nach Abschmirgelung im Dunkelzimmer genau wie ein vorher beleuchtetes Stück von demselben Metalle.

Russel¹⁾ und Streintz und Strohschneider²⁾ haben auch für kürzere Zeiten dasselbe gefunden.

Die Wirkung geht auch nicht bei starker Erhitzung ohne nachfolgende neue Beleuchtung verloren. Ich habe Mg, Al und Zn im Dunkelzimmer bei rotem Licht ungefähr 1 Stunde bei schwacher Rotglut erhitzt gehalten (das Zn war geschmolzen) und nach der Abkühlung ohne neue Beleuchtung frisch abgeschmirgelt auf die photographische Platte gebracht. Zum Vergleich sind auch auf dieselbe Platte drei andere nicht erhitzte Stücke von denselben Metallen neben die vorigen gelegt worden. Nach 24ständiger Exponierung ist die Wirkung der beiden Stücke für alle drei Metalle genau dieselbe.

Es zeigt sich ferner, daß die Wirkung auch nicht, innerhalb der Grenzen meiner Versuche, vom elektrischen Felde beeinflußt wird. Ich habe drei in Siegellack nebeneinander isoliert eingebettete Al-Platten 0,5 mm über einem Stück Agg-film angebracht. Der Film lag auf einer geerdeten Al-Platte, und von den oberen drei Platten war die mittlere ebenfalls geerdet, die zwei äußeren standen in Verbindung mit je einem von den Polen einer 18 zelligen Akkumulatorenatterie mit geerdetem Mittelpunkt. Nach einer Exposition von 18 Stunden zeigen sämtliche drei Platten genau dieselbe Wirkung.

Ich habe auch einen Versuch bei sehr niedriger Temperatur gemacht. Ein Stück Mg befand sich nebst der photo-

1) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 61. p. 432. 1897.

2) F. Streintz u. O. Strohschneider, Ann. d. Phys. 18. p. 204. 1905.

graphischen Platte in einer kleinen Messingbüchse, die während der Exponierung in einer mit flüssiger Luft halb gefüllten Dewarflasche hing. Selbst nach 5 stündiger Exposition war keine Wirkung zu sehen.

Schließlich muß noch eine sehr wichtige allgemeine Erscheinung bei dieser photographischen Wirkung erwähnt werden. Ich habe gefunden, daß die Schwärzung der Platte unter sonst gleichen Umständen bedeutend stärker wird, wenn die Entwicklung nicht gleich nach der Exposition folgt. Dasselbe erreicht man auch, wenn die Platte nach der Exponierung eine Zeitlang vor der Entwicklung erwärmt wird. Bei den reproduzierten drei Bildern (Fig. 1), die alle von demselben

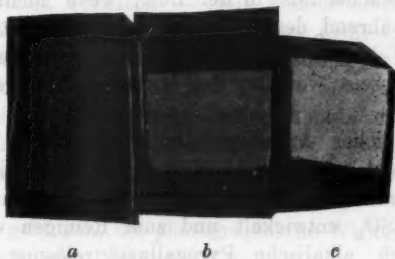


Fig. 1.

Stück frisch abgeschmirgelten Mg bei gleicher Berührungsdauer herrühren, ist *a* gleich nach der Exposition entwickelt worden, *b* hat zuerst 20 Min. unter einem Becherglas mit 60° heißem Wasser gelegen, und *c* ist im Dunkelraume 20 Stunden aufbewahrt worden.

Dies Verhalten tritt sowohl bei Platten als bei Films hervor und bildet einen ganz wesentlichen Unterschied mit der Wirkung des Lichtes oder der schon bekannten Strahlungsarten auf die photographische Platte.

Es setzt sich hier also die Zersetzung des Bromsilbers nach der Entfernung der scheinbaren Wirkungsquelle fort. Offenbar wird durch die Exposition ein wirksamer Stoff auf der Platte aufgespeichert, und die photochemischen Reaktionen gehen bei gewöhnlicher Temperatur nur verhältnismäßig langsam vor sich, werden aber durch Temperatursteigerung stark

beschleunigt, wie chemische Reaktionen überhaupt. Ich komme im folgenden auf diesen Punkt zurück.

B. Versuche im luftverdünnten Raume und Vakuum.

Die ersten Versuche dieser Art habe ich mittels einer gewöhnlichen Stiefelpumpe ausgeführt. Der Druck im Rezipienten konnte damit in ca. 10 Min. bis 5 mm Hg heruntergebracht werden. Die benutzten Metallstreifen wurden in der Dunkelkammer abgefeilt und möglichst schnell mit dem Film in einer Pappschachtel, mit schwarzem Tuch umwickelt, unter den Rezipienten gebracht. Es zeigte sich, daß bei dieser Verdünnung eine Wirkung noch stattfinden konnte, obgleich bedeutend schwächer als in der Luft, wenn nicht gleichzeitig der Raum während des Versuches mit P_2O_5 getrocknet war. In diesem Fall ist die Wirkung kaum merkbar und rührt natürlich teilweise von der Zeit zwischen Einlegen und Auspumpen her.

Bei ähnlicher Anordnung habe ich auch Versuche in H-Gas gemacht, ohne nach 24 stündiger Exposition Wirkung zu bekommen. Das H-Gas wurde im Kippschen Apparate aus $Zn + H_2SO_4$ entwickelt und zum Reinigen vor dem Gebrauch durch alkalische Pyrogallussäurelösung und durch H_2SO_4 geleitet, sodann noch durch Baumwolle filtriert. Der Rezipient wurde ein paarmal ausgepumpt und wieder mit dem Gas gefüllt.

Genauer habe ich die Versuche im luftverdünnten Raume wiederholt mittels eines dazu speziell konstruierten Schliffrohres, das mit der Hg-Pumpe in 5—10 Min. vollständig evakuiert werden konnte. Die photographische Platte nebst dem zu untersuchenden Metalle wurde hier in eine lichtdichte Messingbüchse gebracht, deren Verschluß durch geeignete Durchbohrung den inneren Raum mit dem äußeren in Verbindung setzte.

Anfangs habe ich als Verschluß gewöhnlichen Kork verwandt und habe daher auch nicht immer übereinstimmende Resultate erhalten, weil der Kork selbst nach sorgfältigem Auspumpen Luft und Wasserdampf abgibt; eine minimale Wirkung tritt infolgedessen oft hervor. Als aber der Kork mit Messingverschluß vertauscht wurde, habe ich im gut

evakuierten Raume selbst nach 3—4 tägiger Exposition nicht die geringste Wirkung wahrnehmen können. Ich habe sowohl Mg als Al und amalgamiertes Zn in dieser Weise untersucht.

Weiter habe ich in demselben Schliffrohre Versuche in gut getrockneter Luft ohne Evakuierung gemacht, wobei ein kleines Glas P_2O_5 in der Büchse neben dem Metall und der Platte sich während der Exponierung befand. Auch bei dieser Anordnung wird die Wirkung außerordentlich stark vermindert, vollständig verschwindet sie indessen doch nicht, und es ist auch nicht denkbar, daß man in dieser Weise allein allen Wasserdampf genügend rasch von der nächsten Umgebung der Platte entfernen kann. Ähnliche Resultate geben auch die entgegengesetzten Versuche — mit Wasserdampf ohne Luft. Diese habe ich in der einfachen — aber nicht ganz einwandfreien — Weise gemacht, daß ich während der Exposition einige Tropfen von ausgekochtem Wasser im Schliffrohr hatte. Durch möglichst rasche Evakuierung konnte der Luftdruck dabei jedenfalls unter 1 mm Hg gebracht werden, der Raum wurde dann von der Pumpe abgeschlossen. In einzelnen Fällen — bei sehr rascher und starker Evakuierung — ist es mir in dieser Weise gelungen, die photographische Wirkung der untersuchten Metalle ganz zu vernichten.

Im allgemeinen bleibt jedoch auch hier eine minimale Wirkung.

Ich habe natürlich nach den Versuchen im Vakuum usw. immer Kontrollproben gemacht, indem ich die benutzten Metalle ohne neue Abschmirgelung auf ihre Wirkungsfähigkeit in der Luft untersuchte. Es hat sich dadurch gezeigt, daß diese nach Versuchen in Vakuum, H-Gas oder gut getrockneter Luft genau oder nahezu dieselbe ist wie für frisch abgeschmirgelte Proben derselben Metalle; dasselbe gilt auch nach den erwähnten Versuchen in Wasserdampf für amalgamiertes Zn, dagegen ist bei Mg in diesem Falle die Wirksamkeit stark vermindert.

Diese Versuche zeigen also, obwohl sie vorläufig keinen definitiven Beweis für das Vorhandensein des Wasserstoffsuperoxyds erbringen, daß die photographische Wirkung nur da stattfindet, wo die Möglichkeit für die Bildung von H_2O_2 vorhanden ist, und daß weiter die photographische Wirkung überall

stark abnimmt, wo diese Möglichkeit verringert wird. Auffallend muß es auch gleich in diesem Stadium der Untersuchungen sein, daß die Wirkung eben bei Amalgamen stark auftritt, von welchen man schon seit Schönbeins¹⁾ Untersuchungen weiß, daß bei ihnen Wasserstoffsuperoxyd sich bildet.

C. Geradlinige Ausbreitung oder nicht?

Von einer geradlinigen Ausbreitung der fraglichen photographischen Wirkung darf nach Russels²⁾ Versuchen mit durchlöcherten Zn-Platten kaum die Rede sein. Jedoch teile ich hier einen Versuch mit, bei dem dasselbe Resultat auf direktem Wege erhalten wurde.

Eine frisch amalgamierte Zn-Platte oder frisch abgeschmirgelte Mg-Platte war im Siegellack dicht neben einer Platte von unwirksamem Stoff — Cu oder Messing — so eingebettet, daß die Oberflächen der beiden Metalle sich in derselben Ebene befanden und in einer möglichst scharfen, geraden Grenzlinie zusammenstießen. Das wirksame Metall ist beinahe vollständig abgeschirmt durch ein in einem Abstand von 1 mm parallel mit dem Metall liegendes Zinnfolieblatt. Die Endkante des letzteren geht parallel mit der genannten Grenzlinie und liegt so nahe an derselben, daß von dem wirksamen Metalle im ganzen nur ein 0,5 mm breiter Streifen längs dieser Linie unbedeckt bleibt.

Die photographische Platte liegt jetzt parallel mit den Metalloberflächen in 2 mm Entfernung von denselben, und die Wirkung des genannten Streifens wird sich unter Voraussetzung einer geradlinigen Ausbreitung nach der Seite des unwirksamen Metalles unbegrenzt ausbreiten können; nach der anderen Seite dagegen verhindert das zwischenliegende Zinnfolieblatt die weitere Ausbreitung.

Nach der ersten Seite sollte folglich die Schwärzung der Platte nur allmählich und langsam abnehmen, nach der anderen dagegen scharf und rasch. In Wirklichkeit besteht aber kein Unterschied in den beiden Richtungen, und die Versuche zeigen deutlich, daß die Wirkung auch zwischen Zinnfolieblatt und

1) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 89. p. 65. 1866.

2) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 63. p. 109. 1898.

photographischer Platte hinausdiffundieren kann. Spätere Versuche über den Durchgang durch Metallfolien zeigen auch, daß die Ausbreitung sich genau wie eine Gasdiffusion verhält.

Für die Ausbreitung der Wirkung von Wasserstoffsulfoxid-Lösungen selbst haben sowohl Merckens¹⁾ als Precht und Otsuki²⁾ und Padoa³⁾ dasselbe Resultat gefunden.

D. Vernichtung der Wirkung durch einige Metalle.

Ich habe eine auffallende Beobachtung gemacht, als ich die Ausbreitung der Wirkung auch in anderer Weise untersuchen wollte.

Zwischen das Metall und die photographische Platte hatte ich nämlich zwei Diaphragmen aus dünnem Messingblech (0,05 mm) gebracht. Jedes Diaphragma hatte ein Loch von 1 mm Durchmesser, und beide befanden sich genau übereinander. Die Entfernung zwischen dem Metalle und dem oberen Diaphragma, wie zwischen den beiden Diaphragmen und zwischen dem unteren Diaphragma und photographischer Platte war 1 mm.

Das angewandte Stück Mg habe ich bei dem Versuch mehrmals abgeschmirgelt, um die Wirkung zu verstärken, und bei der Entwicklung der Platte habe ich auch immer sehr starke Schwärzung außerhalb der Diaphragmen bekommen; durch die Löcher selbst ist aber keine Wirkung hindurchgegangen.

Mit Diaphragmen aus Zinnfolie dagegen geht die Wirkung auch durch die Löcher, — jedoch ohne ein scharf begrenztes Bild davon zu geben. Auch durch Diaphragmen aus Al geht die Wirkung.

Genau dieselben Resultate habe ich ferner mit diesen Diaphragmen — sie waren zwischen Zn-Platten eingekittet — erhalten, wenn ich anstatt des Metalles — Mg oder amalgamiertes Zn — eine schwache Lösung von Wasserstoffsulfoxid verwendete.

1) W. Merckens, *Ann. d. Phys.* 16. p. 657. 1905.

2) J. Precht u. C. Otsuki, *Ann. d. Phys.* 16. p. 895. 1905.

3) M. Padoa, *Rendiconti d. Reale Accademia dei Lincei* 14. p. 48. 2. Semester 1905.

Über einer kleinen Schale mit Lösung sind die Diaphragmen im letzteren Falle mittels Paraffin festgekittet, und über die Löcher ist die Platte gelegt. Mit ganz frischer 3 proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dagegen habe ich in dieser Weise auch durch die Messingdiaphragmen einen schwachen Eindruck auf die Platte bekommen; auffallend ist es aber, daß in diesem Falle der dunkle Fleck kleiner ist als die Löcher selbst, nur die Partikel, die durch die Mitte der Löcher gegangen sind, haben die photographische Platte erreicht.

Diese Versuche zeigen, daß die photographische Wirkung sowohl von Wasserstoffsuperoxyd als von den Metallen in der Nähe des Messings vernichtet wird, während Sn und Al nicht solche Wirkung hervorrufen. Bringt man weiter kleine Stücken von den erwähnten Metallen in Wasserstoffsuperoxydlösung, so sieht man, wie Messing und Al sich gleich mit Gasschicht bedecken unter Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, während Sn keine oder jedenfalls eine sehr schwache derartige Zersetzung hervorbringt.¹⁾

Ich habe diese Versuche in der Weise wiederholt, daß ich anstatt Diaphragmen Feilspäne von Cu, Sn oder Al verwendete. Über die kleine Schale mit Wasserstoffsuperoxyd war eine 2 mm dicke Zn-Platte gelegt. Die Platte hatte ein Loch von 5 mm Durchmesser, unten mit dünnem Papier überklebt. Durch Papier geht ja die Wirkung leicht hindurch. Wenn ich aber jetzt die Löcher mit den verschiedenen Metallfeilspänen füllte, ging die Wirkung durch Cu ganz verloren, durch Sn hatte ich erst nach 15 stündiger Exponierung deutliche Wirkung, durch Al dagegen eine außerordentlich kräftige Wirkung — viel kräftiger als die, welche man mit Al-Feilspänen allein bekommt.

Ähnliche Versuche hat auch Padoa²⁾ gemacht, indem er gezeigt hat, daß die Wirkung von Wasserstoffsuperoxydlösungen vernichtet wird, wenn eine mit Platinschwarz oder MnO_2 überstrichene Filtrierpapierscheibe zwischen Lösung und photographischer Platte sich befindet.

1) O. Dammer, Handb. d. anorg. Chemie 1. p. 493. 1892.

2) M. Padoa, Rendiconti d. Reale Accademia dei Lincei 14. p. 44. 2. Semester 1895.

Diese Versuche allein deuten sowohl bei Metallen als bei Wasserstoffsuperoxyd mit außerordentlich großer Wahrscheinlichkeit auf die Dämpfe der letztgenannten Substanz hin als Träger für die photographische Wirkung. Wenn man dies mit den anderen schon erwähnten Resultaten in Verbindung bringt, und wenn man sich ferner erinnert, daß Russel¹⁾ bei den verschiedenen Fällen, in welchen er photographische Wirkung gesehen hat, auch Wasserstoffsuperoxyd mittels Titansäurereagens oder Wursters Tetrapapier nachgewiesen hat, wird wohl diese Wahrscheinlichkeit zur Sicherheit. Man muß sich daher den Prozeß in der Weise vorstellen, daß H_2O_2 -Dämpfe von der nächsten Umgebung des Metalles oder der Lösung zu der photographischen Platte hinüberwandern. Wenn sie auf ihrem Wege zersetzt werden, geht die photographische Wirkung verloren.

Daß die Wirkung nicht durch Al in ähnlicher Weise wie durch Cu oder Messing vernichtet wird, trotzdem daß Al auch das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, steht mit dieser Annahme nicht in Widerspruch, denn das Al wird — im Gegensatz zu Cu und Messing — eben von H_2O_2 oxydiert, und durch diesen Oxydationsprozeß treten immer neue Mengen von H_2O_2 auf.

E. Durchgang durch Metalle.

Graetz²⁾ behauptet, mit Wasserstoffsuperoxydlösungen eine Wirkung durch löcherfreie Al-Folien wie die, welche für Kathodenstrahlenversuche benutzt werden, erhalten zu haben; Precht und Otsuki³⁾ dagegen ziehen aus ähnlichen Versuchen das entgegengesetzte Resultat. In der nachfolgenden Diskussion nimmt auch Graetz⁴⁾ an, „daß die Dicke, auf die die Wirkung hindurchgeht, noch viel geringer ist als die der Lenard-Folie, und daß durch den Angriff des Wasserstoffsuperoxyds diese Dicke erst allmählich verringert werden muß, ehe ein wirklicher Durchgang folgt“. Ich habe zwar nicht mit Wasser-

1) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 64. p. 411. 1899.

2) L. Graetz, Physik. Zeitschr. 4. p. 271. 1902; Ann. d. Phys. 9. p. 1100. 1902.

3) J. Precht u. C. Otsuki, Ann. d. Phys. 16. p. 892. 1905.

4) L. Graetz, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 7. Jahrg. p. 83. 1905.

stoffsuperoxydlösungen derartige Versuche gemacht, sondern mit Mg, und ich habe nie einen Fall gesehen, in welchem die photographische Wirkung durch löcherfreies Al gegangen ist. Die „löcherfreie“ Al-Folie, mit der ich gearbeitet habe, war 0,0020 mm dick (bestimmt durch Wägung). Diese Folie habe ich 63 Stunden zwischen dem frisch abgeschmirgelten Mg und der photographischen Platte liegen lassen ohne Wirkung zu erhalten, mit Ausnahme von einem minimalen Fleck, der aber auch durch nachherige Exponierung einer Platte mittels Licht durch dieselbe Folie erhalten werden konnte.

Dagegen habe ich bei ähnlicher Anordnung sehr deutliche Wirkung durch zehnfache Lagen (mit Gesamtdicke 0,0046 mm) von gewöhnlicher, nicht löcherfreier Al-Folie erhalten. Das Aussehen der Schwärzung zeigt weiter in diesem Falle, daß die Wirkung nur durch die Löcher gegangen ist; denn nur, wenn die zwischenliegenden Al-Folien sich in einiger Entfernung von der photographischen Platte befunden haben, wird die Schwärzung gleichmäßig. Wenn die Folien dagegen die Platte unmittelbar berühren, bildet die Schwärzung deutlich nur eine Sammlung von nebeneinanderliegenden Kleckschen.

Auch durch mehrfache Lagen von dünnem, nicht löcherfreiem, unechtem Blattgold habe ich Wirkung erhalten, doch scheint nicht die Wirkung so leicht durch diese Folien wie durch Al-Folien zu diffundieren.

Diese mehrfachen Folien waren für Licht ganz undurchdringlich, dagegen haben sie bei Diffusionsversuchen immer H-Gas durchgehen lassen. Dies ist ein fernerer Beweis dafür, daß die Wirkung sich nicht — selbst auf sehr kurzen Strecken — in geraden Linien ausbreitet; bei den für Licht undurchdringlichen mehrfachen Metallfolien muß ja eine gewöhnliche Gasdiffusion stattgefunden haben, indem die Wirkung nicht durch das einfache 0,0020 mm dicke Blatt, sehr leicht aber durch die zehnfachen löcherigen Folien mit Gesamtdicke 0,0046 mm gegangen ist.

In bezug auf den Durchgang durch Metalle ergeben also meine Versuche für Metalle wie die von Precht und Otsuki¹⁾ für Wasserstoffsuperoxydlösungen nur negative Resultate.

1) J. Precht u. C. Otsuki, Ann. d. Phys. 16. p. 891. 1905.

F. Wegsaugen der Wirkung durch einen Luftstrom.

Über den Einfluß eines Luftstromes sind auch schon viele Untersuchungen ausgeführt worden; die einzelnen Resultate stimmen aber schlecht überein.

Bei Wasserstoffsuperoxydlösungen fand Graetz¹⁾, daß er mit einem Luftstrom von 70 m Anfangsgeschwindigkeit nicht die Wirkung wegblasen konnte.

Auch Melander²⁾, der mit Metallen ähnliche Versuche gemacht hat, glaubt gefunden zu haben, daß die Wirkung nicht durch einen Luftstrom beeinflusst wird. Er findet zwar eine Abbiegung in der Richtung des Stromes, erklärt aber diese als eine Folge von Temperaturänderungen. Dagegen hat Russel³⁾ beim Saugen durch ein mit Zn-Spänen gefülltes Glasrohr außerhalb desselben Wirkung bekommen.

Wenn man sich erinnert, wie außerordentlich groß die Empfindlichkeit der photographischen Platte für Wasserstoffsuperoxyd⁴⁾ ist, scheinen mir die benutzten Methoden nicht ganz einwandfrei zu sein.

Ich habe mich daher bemüht, eine neue Versuchsanordnung zu finden, die Wirbelbildung in der Luft sicher ausschließt; und ich habe dadurch Resultate bekommen, die, nach meiner Ansicht, nur in einer Weise gedeutet werden können und diese Frage bestimmt entscheiden.

Ich habe eine ähnliche Einrichtung wie bei den früher beschriebenen Versuchen mit Zinnfoliediaphragmen benutzt. Die zwei Diaphragmen waren mit Paraffin zwischen 1 mm dicken Zn-Platten eingekittet, die mittlere Platte war aber in zwei Teile geteilt, und die zwei Hälften ungefähr 4 mm auseinandergezogen, so daß zwischen den beiden Diaphragmen ein Kanälchen von dieser Breite durch die ganze Fläche ging. Die zwei Löcher der Diaphragmen bildeten also einen zur Längsrichtung des Kanälchens senkrechten Durchgang. Der Durchmesser der Löcher war 1 mm. Dies Kanälchen setzte

1) L. Graetz, Physik. Zeitschr. 4. p. 271. 1903.

2) G. Melander, Ann. d. Phys. 17. p. 705. 1905.

3) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 63. p. 109. 1898.

4) J. Precht u. C. Otsuki, Zeitschr. f. physik. Chem. 52. Heft 2.

sich in einem Messingrohr, das mit den Zn-Platten mittels Siegellack luftdicht befestigt war, fort, und das Rohr ging weiter durch einen Kork, durch den die lichtdichte Metallbüchse für die Exponierung verschlossen war. Um der äußeren Luft in die Büchse freien Zutritt zu gestatten, war dieser Kork mit geeigneter Durchbohrung versehen.

Ich habe folgende Versuche gemacht:

Eine photographische Platte wurde an der unteren Seite der Diaphragmen befestigt, auf die obere Seite ein Stück frisch abgeschmirgeltes Mg gelegt und 2 Stunden exponiert. Nach dieser Zeit wurde das Mg wieder abgeschmirgelt und die Platte damit 2 Stunden weiter exponiert. Wenn nicht hierbei Luft durch das Kanälchen gesaugt war, genügte diese Exponierung, um auf der Platte eine deutliche Wirkung durch die Löcher hervorzubringen.

Wenn aber während der Exponierung ein Luftstrom von ungefähr 5 m/sec Geschwindigkeit durch das Kanälchen gesaugt wurde, trat gar keine Wirkung — auch nicht bei längerer Exponierung mit vervielfachten Abschmirgelungen der angewandten Mg-Platte — auf.

Auch die Versuche mit Wasserstoffsuperoxydlösung geben dasselbe Resultat.

An der unteren Seite der Diaphragmen habe ich ein Schälchen mit der Lösung festgeklebt und die photographische

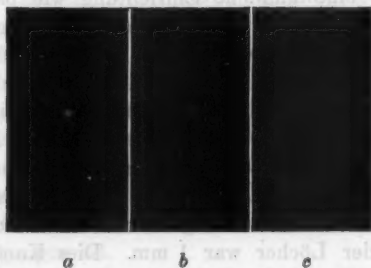


Fig. 2.

Platte auf die obere Seite gelegt. Zuerst habe ich eine alte, schwache Lösung gehabt, welche in 2 Stunden ohne Saugen eine sehr kräftige Wirkung durch die Löcher gab (Fig. 2a).

Eine neue Platte wurde gleich danach eingelegt und in 3 Stunden exponiert unter gleichzeitigem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe, so daß ein ziemlich konstanter Luftstrom von ungefähr 5 m/sec Geschwindigkeit durch das Kanälchen ging. Das Resultat zeigt Fig. 2c — keine Spur von Wirkung. Es wurde schließlich gleich nachher eine Wiederholung von a gemacht; das Resultat 2b zeigt, daß die Wirkungsfähigkeit der Lösung noch besteht.

Mit ganz frischer Lösung von H_2O_2 geben die Versuche die gleichen Resultate, nur braucht man hier viel kürzere Zeit — 10—20 Min. — um ohne Saugen Wirkung durch die Diaphragmen zu erhalten. Auch mit frischer Lösung — ich habe z. B. 1 cm³ Perhydrol + 9 cm³ Wasser angewandt — genügt eine Geschwindigkeit von 5 m/sec, um die Wirkung ganz zu vernichten; und mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/sec tritt nur eine ganz schwache Wirkung ein.

G. Schlußbemerkungen.

Für die Identität der photographischen Wirkung von Metallen und von Wasserstoffsuperoxydlösungen gibt die Gesamtheit der von mir gemachten Versuche in entscheidenden Punkten Beweise.

Selbstverständlich bestehen auch zwischen den oxydierbaren Metallen und Wasserstoffsuperoxydlösungen Unterschiede. Ein solcher Unterschied ist in der Literatur in der Tat bereits hervorgehoben worden und bedarf daher eine Aufklärung.

Für photographisch wirksame Metalle hat C. T. R. Wilson¹⁾ gefunden, daß dieselben in frisch abgeschmirgeltem Zustande für Wasserdampf Kondensationskerne bilden. Diese Eigenschaft der Metalle entspreche genau ihrer photographischen Wirkung. Amalgamiertes Zn ist z. B. bei Expansionsversuchen sehr wirksam. Weiter hat Wilson gefunden, daß diese Kondensationskerne bei Metallen keine elektrische Ladung besitzen, und daß die Wirkung nicht in Wasserstoffgas stattfindet.

1) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. (A) 152. p. 431. 1899.

Auf der anderen Seite haben R. von Helmholtz und F. Richarz¹⁾ nachgewiesen, daß Wasserstoffsuperoxyd in ihrem Dampfstrahl keine Veränderung hervorbringt. Ich habe diese Versuche nachgemacht und kann das genannte wie auch das folgende Resultat bestätigen, daß von den photographisch wirksamen Metallen nur K und Na im Dampfstrahl Veränderungen hervorbringen.

Trotz der größeren Empfindlichkeit der Wilsonschen Expansionsversuche sollte man auch mit dem Dampfstrahl für Wasserstoffsuperoxyd Wirkung sehen, vorausgesetzt, daß auch bei diesem Parallelität zwischen photographischer Wirkung und Kondensationswirkung besteht. Bei der letztgenannten Substanz ist nämlich die photographische Wirkung außerordentlich viel größer als die bei selbst den wirksamsten Metallen. Offenbar gibt Wasserstoffsuperoxyd keine Kondensationskerne ab.

Mit der Annahme einer Strahlung als Ursache der photographischen Wirkung — eine Annahme, die gleichzeitig die Kondensationswirkung erklären würde — steht dieser Unterschied zwischen Wasserstoffsuperoxyd und photographisch wirksamen Metallen in unlösbarem Widerspruch. Es wäre doch zu unwahrscheinlich, daß dieselbe Strahlung in einem Falle Kondensation hervorbringen konnte und in dem anderen nicht. Dagegen folgt auch die Erklärung dieser Erscheinung leicht aus der Annahme, daß die photographische Wirkung auf gewöhnlichen chemischen Reaktionen beruht.

Bei Wasserstoffsuperoxyd liegt das photographische Agens fertig vor, und dies fertige Wasserstoffsuperoxyd gibt — wie schon gesagt — keine Kondensationskerne ab. Bei den Metallen dagegen geht, solange überhaupt die photographische Wirkung zu spüren ist, eine Oxydation vor sich, es bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, und während dieses Prozesses und durch denselben werden auch Kondensationskerne entwickelt.

In der Tat geschieht dabei dasselbe, wie wenn ultraviolette Licht auf die Luft wirkt. In beiden Fällen werden schon fertig gebildete Moleküle zersprengt und neue Komplexe

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 192. 1890.

gebildet, welche als Kondensationskerne wirken.¹⁾ Ich sehe somit in dem behandelten Unterschied zwischen Metallen und Wasserstoffsuperoxydlösungen einen fernerer Beweis für die rein chemische Natur ihrer photographischen Wirkung.

Meine erwähnten Saugversuche zeigen, daß die Träger der photographischen Wirkung Gaspartikel sind, deren Diffusionsgeschwindigkeit in der Luft nicht besonders groß ist. Die Annahme einer Strahlung als Ursache wird nur mit der Beschränkung möglich sein, daß erstens diese Strahlung höchstens 1 mm Luft durchdringen kann, und daß sie zweitens in bezug auf Entstehen und Existenzfähigkeit genau dieselben Eigenschaften wie Wasserstoffsuperoxyddampf besitzt. Schon diese Annahmen führen zu großen Schwierigkeiten, und es existiert auch keine bekannte Strahlung, für welche Luft ein so großes Absorptionsvermögen besitzt, die sich durch Gelatine, Zelluloid usw. fortpflanzen könnte. Ebenso groß werden die Schwierigkeiten durch die Annahme einer unbekannten Emanation als Ursache der photographischen Wirkung. Schon die Tatsache, daß ihre Diffusionsgeschwindigkeit verhältnismäßig klein sein muß, spricht gegen diese Annahme, wobei die Forderungen, daß die vermutete Emanation in allen untersuchten Punkten genau dieselben chemischen Eigenschaften haben muß wie Wasserstoffsuperoxyddampf, bis auf weiteres eben als der Beweis für ihre Identität mit Wasserstoffsuperoxyd angesehen werden müssen.

Ich erwähne in dieser Verbindung nochmals meine Versuche mit zwischengeschalteten Metaldiaphragmen oder Metallfeilspänen, wobei die photographische Wirkung vernichtet wurde.

Es gibt auch keine hierher gehörende Erscheinung, die nicht aus den chemischen Eigenschaften der Wasserstoffsuperoxyddämpfe natürlich und ungezwungen erklärt werden kann, mit Ausnahme der Beobachtungen von Graetz über den Durchgang durch löcherfreie Al-Folien, die bis jetzt nicht von anderen bestätigt worden sind.

Daß auch an der photographischen Platte selbst gewöhnliche chemische Reaktionen stattfinden, zeigen die eigentümlichen Temperatureinflüsse. Aus meinen Versuchen (Fig. 1)

1) P. Lenard, Über Kathodenstrahlen. Nobel-Vorlesung p. 29. 1906.

geht hervor, daß eine Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoffsuperoxyd und AgBr sehr stark beschleunigt. Dies ist aber nur ein Einfluß der betreffenden Temperaturerscheinungen, dazu kommen noch die Erhöhung der Dampfspannung und die chemischen Gleichgewichtsverhältnisse des Wasserstoffsuperoxyds in verschiedenen Temperaturen. Je nach Umständen kann folglich hier bald der eine bald der andere Faktor überwiegen, und die verschiedenen von Graetz¹⁾ und anderen beobachteten Fälle von Randwirkung, Rückabbildung usw. können, wie schon von Precht und Otsuki²⁾ gezeigt, sehr leicht erklärt werden.

Eine möglichst kräftige Wirkung wird man z. B. erhalten — falls nicht Solarisationerscheinungen auftreten — bei Erwärmung der Metalle bzw. der Wasserstoffsuperoxydlösung während der Exposition unter gleichzeitigem Abkühlen der photographischen Platte, sowie bei nachheriger Erwärmung der letztgenannten vor der Entwicklung.

Ich möchte schließlich bemerken, daß die Zurückführung der hier behandelten photographischen Wirkung auf die chemischen Eigenschaften der Wasserstoffsuperoxyddämpfe vorläufig nicht verallgemeinert werden darf.

Sowohl bei den photographisch wirksamen Metallen als auch bei Wasserstoffsuperoxyd treten andere merkwürdige Erscheinungen auf, die noch auf ihre Erklärung warten. Ich denke beispielsweise an die Beobachtungen von d'Arcy³⁾, daß die Entladung von Körpern viel schneller vor sich geht bei Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd als in gewöhnlicher Luft, an die Beobachtungen von Righi⁴⁾, von N. R. Campbell⁵⁾ u. A. über das Leitendwerden der Luft durch frisch abgeschmirgelte für Licht nicht ausgesetzte Metalle, — und an die Beobachtungen von van Aubel⁶⁾ über die Vergrößerung der Leitfähigkeit einer Selenzelle in der Nähe von Wasser-

1) L. Graetz, Ann. d. Phys. 9. p. 1102. 1902.

2) J. Precht u. C. Otsuki, Ann. d. Phys. 16. p. 896. 1905.

3) R. F. d'Arcy, Phil. Mag. 3. p. 42. 1892.

4) A. Righi, Nuovo Cimento (5) 9. p. 53. 1905.

5) N. R. Campbell, Phil. Mag. (6) 9. p. 531. 1905; 11. p. 206. 1906.

6) van Aubel, Compt. rend. 14. April 1903.

stoffsuperoxydlösungen, von Terpentinöl und von mit Ozon behandelten Kampfer und Kautschuk.

Aus diesen Analogien mit den radioaktiven Körpern hat man schließen wollen, daß die photographische Wirksamkeit eine Strahlungserscheinung sei.

Vermutlich liegt bei dem gesamten Erscheinungsgebiet eine gemeinsame Primärursache zugrunde, aus den gefundenen Eigenschaften der photographischen Wirkung folgt, daß es sich kaum um eine Strahlung handelt.

Hrn. Geheimrat Lenard, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit entstanden ist, spreche ich für die vielen Rat schläge und Unterstützungen meinen herzlichsten Dank aus.

Heidelberg, Physik. Inst. d. Univ., Mai 1908.

(Eingegangen 10. Juni 1908.)

**4. Über die spektrale Intensitätsverteilung der
Kanalstrahlen in Wasserstoff;¹⁾
von J. Stark und W. Steubing.**

Die Beobachtung des maximalen Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen hat ergeben, daß die Linien einer Serie alle denselben Träger, nämlich ein positives Atomion, besitzen. Nach Feststellung dieses Resultates suchte der eine von uns (Stark) eine erste Antwort auf die Frage zu gewinnen, ob die spektrale Intensitätsverteilung²⁾ eine Funktion der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen sei. Auf Grund eines zwar nicht für diesen Zweck gewonnenen, aber ziemlich umfangreichen photographischen Beobachtungsmateriales kam er nach drei verschiedenen Methoden zu dem als vorläufig zu betrachtenden Resultat, daß das Verhältnis der Intensität einer Linie zu derjenigen einer weniger brechbaren Linie derselben Serie mit wachsender Geschwindigkeit der Kanalstrahlen zunimmt. F. Paschen³⁾ dagegen kam auf Grund einer anderen, ebenfalls photographischen Methode zu dem Resultat, daß die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen unabhängig von deren Geschwindigkeit sei. Demgegenüber hielt indes der eine⁴⁾ von uns an seinem Resultat fest, ja, glaubte sogar Hrn. Paschens eigene Beobachtungen zu dessen Stütze heranziehen zu dürfen. Immerhin aber mußte diese Differenz den Wunsch verstärken, das Resultat der hinsichtlich der Intensität wenig zuverlässigen photographischen Methode durch eine andere Methode zu kontrollieren.

Die von uns in der nachstehenden Untersuchung angewendete Methode gründet sich auf folgende Überlegung.

1) Aus den Sitzungsber. der Berliner Akad. der Wissenschaften 28. p. 578. 1903.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 435. 1906.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 247. 1907.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. 23. p. 708. 1907.

Wie alle Beobachter gefunden haben, besteht der Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen nicht in einer einzigen scharfen verschobenen Linie entsprechend einer einzigen Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, sondern er stellt ein breites unscharfes Band, ein schmales Stück eines kontinuierlichen Spektrums dar, entsprechend einer kontinuierlichen Folge von verschiedenen Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen. Läßt man also diese im Visionsradius laufen, so erhält man eine spektrale Zerlegung der Intensitäten verschiedener Geschwindigkeiten, und man kann, wie es der eine von uns und Hr. Paschen getan haben, die Intensitäten zweier Serienlinien für dieselbe einzelne Geschwindigkeit miteinander vergleichen. Läßt man dagegen die Kanalstrahlen orthogonal zum Visionsradius laufen, so ruhen die Kanalstrahlen der verschiedenen Geschwindigkeiten alle relativ zum Beobachter, man erhält keinen Doppler-Effekt, es superponieren sich vielmehr die Intensitäten aller Geschwindigkeiten in einer einzigen scharfen Linie. Vergleicht man in diesem Falle die Intensitäten zweier Serienlinien, so bezieht sich nun der Vergleich nicht mehr auf eine einzelne Geschwindigkeit, sondern auf alle Geschwindigkeiten, welche entsprechend dem wirksamen Kathodenfall gleichzeitig im Kanalstrahlenbündel vorkommen. Indem man den Kathodenfall erhöht, kommen zu den vorhandenen Geschwindigkeiten neue größere Geschwindigkeiten hinzu; die Variation des Kathodenfalles bedeutet also eine Variation der Geschwindigkeitsverteilung im Kanalstrahlenbündel. Wenn nun die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen unabhängig von ihrer Geschwindigkeit ist, so muß sie auch unabhängig vom Kathodenfall sein. Stellt sich dagegen heraus, daß das Intensitätsverhältnis zweier Serienlinien mit wachsendem Kathodenfall zunimmt, so dürfen wir folgern, daß es noch rascher mit wachsender Geschwindigkeit zunehmen würde, wenn wir aus dem Vergleich die kleineren Geschwindigkeiten weglassen und die Intensitäten nur auf eine Geschwindigkeit beziehen würden, indem wir die Kanalstrahlen im Visionsradius laufen ließen. Wenn also auch der Vergleich der Intensitäten zweier Serienlinien für verschiedene Werte des Kathodenfalles nicht so exakt wie derjenige für verschiedene einzelne Geschwindigkeiten ist, so kann er doch zu der Entscheidung der Frage

dienen, ob die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen eine Funktion ihrer Geschwindigkeit ist.

Der Grund dafür liegt nahe, daß man zum Zwecke der okularen Beobachtung die zweite weniger exakte Methode, die Beobachtung orthogonal zur Kanalstrahlenrichtung, wählen muß. Nur sie liefert nämlich für die spektrophotometrische Messung eine ausreichende Intensität der Spektrallinien. Diese Methode der Superposition der Intensitäten sämtlicher Geschwindigkeiten hat allerdings noch den Nachteil, daß man gleichzeitig mit der „bewegten“ Intensität einer Serienlinie auch noch ihre „ruhende“ Intensität erhält. Indes fällt dieser Nachteil im Falle des Wasserstoffs¹⁾ fort, da bei dessen Serienlinien die ruhende Intensität nur klein ist im Vergleich zur bewegten, und zwar um so kleiner, je niedriger der Gasdruck ist.

Bei der Anwendung der eben im Prinzip beschriebenen Methode bedienten wir uns folgender Hilfsmittel. Das Photometer war ein König-Martenssches Spektralphotometer²⁾; die Spaltweite wählten wir zur Steigerung der Intensität zu 0,2 mm, der Okularspalt war ungefähr 0,3 mm weit. Als Vergleichlicht diente eine Glühlampe für 65 Volt und 8 Kerzen; sie war in etwa 20 cm Abstand seitlich vor der rechten Spalthälfte aufgestellt; unmittelbar vor ihr war eine mattierte Glasscheibe angebracht. Um für die untersuchten drei ersten Serienlinien des Wasserstoffs (λ 652, 486, 434) je eine nahezu gleich große Vergleichsintensität zu haben, war vor die Glühlampe ein regulierbarer Rheostat geschaltet, parallel zur Lampe ein Voltmeter; bei der Photometrierung der roten Linie λ 652 betrug die Klemmspannung der Lampe 34,8 Volt, für die blaugrüne λ 486 betrug sie 48,0 Volt, für die blaue λ 434 war sie 48,9 Volt. Das Photometer war so aufgestellt, daß die Achse des Kollimatorrohres normal zu dem Kanalstrahlenbündel stand und die linke von diesem erhellte Spaltmitte unmittelbar hinter der Kathode lag; der Spalt war ohne Zwischenschaltung eines Kondensors so dicht als möglich an die Kanalstrahlenröhre gerückt.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 432. 1906.

2) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12. p. 984. 1905.

Die benutzte Röhre hatte eine lichte Weite von 4,7 cm; der Abstand der einander zugekehrten Stirnflächen der Elektroden betrug 20,7 cm, die Länge der Röhre hinter der Kathode war 7,8 cm; diese waren aus Aluminium und hatten die schon früher (Ann. d. Phys. 21. p. 405. 1906) beschriebene Form; ihre Stirnfläche war innen bis auf 0,6 cm Abstand vom Rand mit dicht aneinander liegenden 0,75 mm weiten Löchern versehen. Die Röhre war zuvor zu Untersuchungen über die Kanalstrahlen in Sauerstoff verwendet worden und war darum vorzüglich von Kohlenwasserstoffen gereinigt. Sie wurde mit trockenem, aus Zink und Schwefelsäure hergestelltem Wasserstoff gefüllt; zu ihrer Evakuierung diente eine Gaedepumpe. Da vermieden wurde, daß die Röhre bei sehr niedrigem Druck längere Zeit mit der Pumpe kommunizierte, und da während des Betriebes fast beständig ein schwacher Gasstrom in die Pumpe floß, so war in der Röhre nicht einmal die grüngelbe Quecksilberlinie zu sehen; auch war keine Spur einer Stickstoffbande sichtbar. Das Spektrum der Kanalstrahlen in Wasserstoff zeigte intensiv nur das Serienspektrum dieses Gases, daneben in geringer Intensität bei höheren Drucken (0,5–1 cm Länge des Kathodendunkelraumes) das sogenannte zweite oder Bandenspektrum des Wasserstoffs; bei niedrigeren Drucken war dessen Intensität übereinstimmend mit der früheren Erfahrung des einen von uns (Ann. d. Phys. 21. p. 432. 1906) äußerst gering.

Als Stromquelle stand uns ein Induktorium mittlerer Größe zur Verfügung; dieses wurde mit Wechselstrom von 100 Perioden in der Sekunde betrieben. Der durch die Röhre gehende Strom wurde so stark gewählt, daß sich die Röhre in der Nähe der Elektrode so stark erwärmte, daß sie eben gerade noch für einen Moment mit der Hand berührt werden konnte. Zur Messung der Länge des Kathodendunkelraumes diente eine Millimeterskala aus Papier, die an der Röhre befestigt war. Nach Beendigung der Photometrierung wurden die zu den verschiedenen Dunkelraumlängen gehörigen Werte des Kathodenfalles mit Hilfe eines parallel zur Röhre geschalteten Funkenmikrometers ermittelt, indem dessen Zinkpole, die vorn eine Krümmung von 1 cm Radius haben, einander so weit genähert wurden, daß zwischen ihnen der Funke

überspringen konnte; hierbei wurden sie und die Luft zwischen ihnen mit Hilfe eines Poloniumpräparates bestrahlt zum Zweck der Vermeidung des Entladeverzuges. In der nachstehenden Tabelle sind diese Beobachtungen mitgeteilt; die zu den beobachteten Schlagweiten gehörigen Spannungsdifferenzen (Kathodenfall) sind aus Beobachtungen von F. Paschen¹⁾ durch Interpolation ermittelt; für die Dunkelraumlänge 0,5 cm wurde die Schlagweite nicht beobachtet; der in der Tabelle angegebene Wert wurde durch lineare Extrapolation gewonnen.

Tabelle I.

Länge des Dunkelraumes in cm	Schlagweite in mm				Kathodenfall in Volt
	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	Mittelwert	
0,5	—	—	—	—	2328
1	0,5	0,6	0,55	0,55	3065
2	0,8	1,0	1,0	0,93	4449
3	1,5	1,6	1,6	1,57	6606
4	2,1	2,1	2,2	2,13	8319
5	2,6	2,7	2,7	2,67	9945

Die photometrischen Beobachtungen selbst wurden in folgender Weise ausgeführt. Der eine von uns besorgte ausschließlich die Einstellung und Ablesung des Photometers, der andere bediente die Pumpe und das Induktorium, las die Dunkelraumlänge ab und notierte die Beobachtungen. Zunächst wurde so viel Wasserstoff eingelassen, daß die Dunkelraumlänge kleiner als 0,5 cm war, dann wurde bis zur Dunkelraumlänge 0,5 cm abgepumpt, dann die Leitung zur Pumpe durch einen Hahn abgesperrt, dann stellte der eine Beobachter in dem einen Quadranten ein und las laut ab, dann stellte er im zweiten Quadranten ein und las laut ab; darauf öffnete der andere Beobachter die Leitung zur Pumpe, ließ bis auf die Dunkelraumlänge 1 cm abpumpen und sperrte dann wieder die Leitung durch Drehung des Hahnes ab; darauf folgten wieder die Ablesungen in den zwei Quadranten usw. Waren für die Dunkelraumlänge 5 cm die Beobachtungen ge-

¹⁾ F. Paschen, Wied. Ann. 37. p. 79. 1889.

macht, so wurde zunächst noch weiter abgepumpt, dann wieder frisches Gas eingelassen, bis die Dunkelraumlänge 0,5 cm unterschritten war, und darauf wurde in der beschriebenen Weise eine neue Reihe von Beobachtungen für dieselbe Spektrallinie gemacht. In dieser Art gewannen wir eine Gruppe von Beobachtungen für 3 Amp., zwei Gruppen für 4 Amp. primärer Stromstärke. Die drei Gruppen lieferten übereinstimmende Resultate. Im folgenden teilen wir lediglich die Zahlen der dritten Gruppe mit. Die in der nebenstehenden Tabelle angegebenen Einstellungswinkel sind das Mittel aus den Ablesungen in den zwei Quadranten. In den drei letzten Spalten sind die Quadrate der Tangenten dieser Winkel angegeben; ihnen sind die Intensitäten der drei Linien proportional, der Proportionalitätsfaktor ist jedoch für die drei Linien verschieden, indes für dieselbe Linie für die verschiedenen Intensitäten bei den verschiedenen Werten des Kathodenfalles konstant.

In der Fig. 1 sind die Intensitäten und die Werte des Kathodenfalles der Tab. II eingetragen. Wie man sieht, nimmt für eine jede Linie die Intensität erst bis zu einem Maximum zu und dann wieder ab; ihre

Tabelle II.

Fall in Volt. Kathoden-	Winkel für λ 652					Winkel für λ 486					Winkel für λ 434					Intensität			
	1.	2.	3.	4.	Mittel	1.	2.	3.	4.	Mittel	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	λ 652	λ 434	
	Reihe	Reihe	Reihe	Reihe		Reihe	Reihe	Reihe	Reihe		Reihe	Reihe	Reihe	Reihe	Reihe				
2323	34,5	29,9	30,1	33,8	32,08	40,5	—	38,8	38,3	39,2	37,8	36,9	40,5	37,7	—	38,2	0,394	0,664	0,619
3065	39,4	42,6	46,5	39,2	41,9	47,9	50,9	52,6	46,1	49,4	47,2	50,8	49,5	47,7	—	48,8	0,805	1,361	1,310
4449	50,7	49,9	50,0	51,6	50,3	55,5	57,2	54,4	57,3	54,85	55,3	58,9	60,6	57,7	56,1	57,75	1,486	2,014	2,510
6806	56,4	46,6	48,7	50,3	50,5	56,3	56,4	57,9	56,3	55,28	58,2	61,3	59,3	—	—	59,9	1,471	2,080	2,740
8319	49,2	44,0	46,9	45,9	45,15	53,4	46,6	58,0	51,3	50,86	54,0	57,5	55,3	50,9	54,9	55,72	1,010	1,507	2,155
9945	30,7	32,0	32,1	27,5	30,56	40,6	36,4	44,0	40,9	40,5	49,5	40,6	45,1	49,6	43,4	45,4	0,348	0,729	1,044

starke Variation wird in erster Linie durch die Variation der Kanalstrahlenmenge bedingt, welche hinter die Kathode gelangt. Es ist möglich, daß diese Menge, von 0,5 cm Dunkelraum ausgehend, selbst erst ein Maximum erreicht, um erst dann wieder dauernd abzunehmen. Es ist aber auch möglich, daß die Lichtemission der Kanalstrahlen bei konstanter Menge der Kanalstrahlen mit wachsendem Kathodenfall zunimmt,

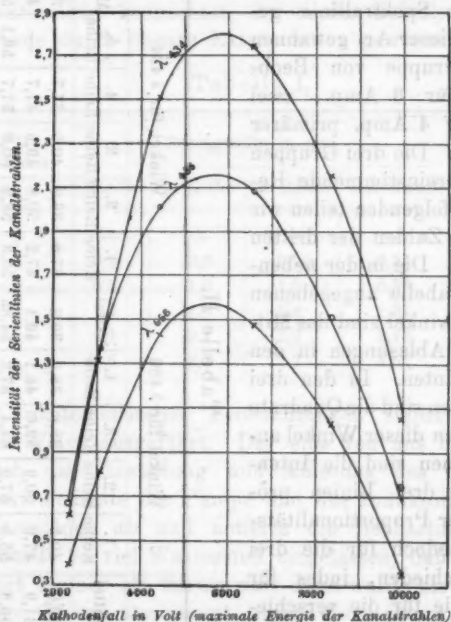


Fig. 1.

während andererseits die Strahlenmenge von 0,5 cm Dunkelraum an dauernd abnimmt. Da wir Wechselstrom verwenden mußten und somit hinter die Elektrode, hinter der wir die Lichtemission maßen, auch Kathodenstrahlen von der anderen Elektrode erhielten, so war uns eine Messung der Menge positiver Elektrizität, welche die Kanalstrahlen mit sich führten, leider nicht möglich. Für das angestrebte Ziel, für den Vergleich der Intensitäten der drei Spektrallinien, ist eine der

artige Messung allerdings nicht notwendig, da für die drei Linien bei gleichem Dunkelraum die Kanalstrahlenmengen gleich sind.

In der Tab. III sind für die verschiedenen Werte des Kathodenfalles die Intensitätsverhältnisse der drei Linien zusammengestellt; die für die Verhältnisse angegebenen Zahlen sind zwar nicht die Verhältnisse der absoluten Intensitäten, sondern sind noch mit gewissen Proportionalitätsfaktoren zu multiplizieren. Diese sind indes für je zwei Linien für die verschiedenen Werte des Kathodenfalles konstante Zahlen.

Tabelle III.

Kathodenfall in Volt	Intensitätsverhältnisse		
	$\frac{\lambda 434}{\lambda 486}$	$\frac{\lambda 486}{\lambda 652}$	$\frac{\lambda 434}{\lambda 652}$
2323	0,933	1,686	1,570
3065	0,962	1,692	1,627
4449	1,246	1,402	1,749
6606	1,317	1,415	1,863
8319	1,430	1,492	2,130
9945	1,434	2,095	3,001

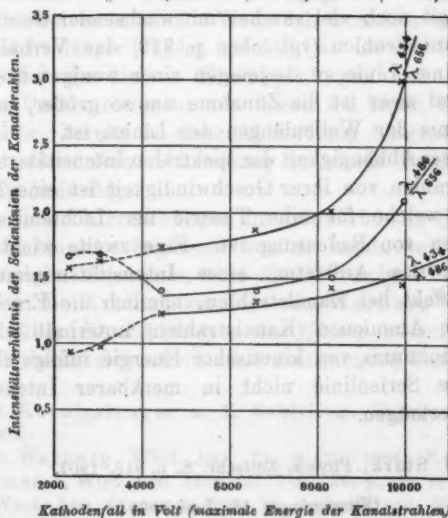


Fig. 2.

In Fig. 2 sind die vorstehenden Zahlen eingetragen. Von der Diskussion möchten wir die Werte für 0,5 und 1 cm Dunkelraumlänge als unsicher ausschließen, nicht der Unsicherheit der Messung wegen, sondern aus folgendem Grunde. Bis zu etwa 1 cm Dunkelraumlänge besitzt, wie bereits erwähnt wurde, das Bandenspektrum des Wasserstoffs eine merkbare Intensität neben dem Serienspektrum. Nun liegen zwar dicht bei λ 652 und λ 434 keine oder nur äußerst schwache Bandenlinien, dagegen liegen bei λ 4861 die ziemlich intensiven Bandenlinien λ 4872, 4869, 4866, 4856; diese mögen bei der relativ kleinen von uns verwendeten Dispersion und der großen Spaltweite von 0,2 mm eine zu große Intensität der Serienlinie 4861 bei 0,5 und 1 cm Dunkelraumlänge vortäuscht haben. Bei Ausschaltung der zugehörigen Intensitätsverhältnisse aus der Diskussion ergeben die Tab. III und die Fig. 2 das sichere Resultat, daß die spektrale Intensitätsverteilung in der Balmerischen Serie des Wasserstoffs eine Funktion des Kathodenfalles ist, welcher die Kanalstrahlen erzeugt.

Nach Tab. III und Fig. 2 nimmt mit wachsendem Kathodenfall und somit noch viel rascher mit wachsender Geschwindigkeit der Kanalstrahlen (vgl. oben p. 919) das Verhältnis der Intensität einer Linie zu derjenigen einer weniger brechbaren Linie zu, und zwar ist die Zunahme um so größer, je kleiner das Verhältnis der Wellenlängen der Linien ist.

Mit dieser Abhängigkeit der spektralen Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen von ihrer Geschwindigkeit ist eine Tatsache festgestellt, welche für eine Theorie der Lichtemission der Kanalstrahlen von Bedeutung ist. Eine zweite wichtige Tatsache¹⁾ ist das Auftreten eines Intensitätsminimums im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen, nämlich die Erscheinung, daß bewegte Atomionen (Kanalstrahlen) unterhalb eines bestimmten Minimums von kinetischer Energie infolge ihrer Bewegung eine Serienlinie nicht in merkbarer Intensität zu emittieren vermögen.

1) Vgl. J. Stark, Physik. Zeitschr. 8. p. 913. 1907.

(Eingegangen 16. Juni 1908.)

**5. Über feste Elektrolyte, ihre Zersetzung
durch den Strom und ihr elektromotorisches
Verhalten in galvanischen Ketten;
von F. Haber.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule Karlsruhe.)

I. Einleitung.

Im folgenden sind in kurzer Darstellung Untersuchungen zusammengefaßt, welche ich in den letzten Jahren in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern ausgeführt habe. Einiges davon ist bereits in chemischen Zeitschriften beschrieben worden, so daß es nur der Angabe der Ergebnisse an dieser Stelle bedarf, anderes ist noch nicht publiziert und zum Teil noch in Ausarbeitung begriffen. Dies gilt namentlich von dem letzten Abschnitte der vorliegenden Mitteilung, auf welchen ich besonders hinweisen möchte. Wenn ich trotzdem mit der Mitteilung nicht länger zögern möchte, so ist der Grund darin gelegen, daß die Herren Koenigsberger und Schilling¹⁾ auf diese Untersuchungen, von denen ich ihnen Kenntnis gegeben hatte, bereits in einer Abhandlung hingewiesen haben. Auch ist diese ihre Abhandlung in einem Punkte der Berichtigung bedürftig.

Als diese Untersuchungen im Jahre 1904 in Gemeinschaft mit St. Tolloczko begonnen wurden, lagen, von qualitativen Beobachtungen abgesehen, über die Elektrolyse im festen Zustande nur die Arbeiten vor, die von Warburg²⁾ und seinen Schülern über die Elektrolyse des Glases ausgeführt waren, sowie die daran sich unmittelbar anlehnenden Untersuchungen

1) J. Koenigsberger u. E. Schilling, Physik. Zeitschr. 10. p. 347. 1908.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 21. p. 622. 1884; E. Warburg u. F. Tegetmeier, Wied. Ann. 32. p. 447. 1887; 35. p. 455. 1888; F. Tegetmeier, Wied. Ann. 41. p. 18. 1890; W. A. Schultze, Wied. Ann. 36. p. 661. 1889; Roberts-Austin, Engineering 59. p. 742. 1895.

über den Glimmer. Es schien zunächst von Interesse, einfache feste Verbindungen in kristallisiertem Zustande zu elektrolysieren, um die Natur der an den Elektroden auftretenden Produkte kennen zu lernen, und das Faradaysche Gesetz daran zu bestätigen. Weiterhin wurde angestrebt, den Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Veränderung und den Gegenkräften der Polarisierung quantitativ festzustellen, wobei der Gedanke maßgeblich war, daß hier beim Umsatz zwischen festen Stoffen die Thomsonsche Regel mit erheblicher Annäherung zutreffend und Wärme und Arbeit einander soweit gleich sein würden, daß man die Polarisierungen, nach Feststellung der bei der Elektrolyse entstehenden Produkte, aus den Wärmetönungen berechnen könnte. Die elektrolytische Natur des Leitvermögens der benutzten Salze bildete eine Voraussetzung, ohne welche die angestrebten Ergebnisse offenbar nicht verwirklicht werden konnten. Denn bei metallischer Leitfähigkeit könnte eine Bestätigung des Faradayschen Gesetzes niemals gefunden werden, die auch mit gemischter metallisch-elektrolytischer Leitfähigkeit unverträglich erscheint.

II. Versuche über die Elektrolyse
festen Chlorbariums und Theorie fester Daniellscher Ketten
[in Gemeinschaft mit St. Tolloczko¹⁾].

Die Untersuchung richtete sich zunächst auf die Elektrolyse festen Ätznatrons unterhalb des Schmelzpunktes, wobei sich erwies, daß ein gutes elektrolytisches Leitvermögen des geschmolzenen und danach erstarrten Ätznatrons von unfesten Anteilen herrührte, welche gutleitende Stromkanäle abgaben.

Einen echten festen Elektrolyten fanden wir dann im Chlorbarium, welches meist 400°, gelegentlich aber fast 700° (nämlich bei 280° C.) unter seinem Schmelzpunkte untersucht wurde. Die Herren Koenigsberger und Schilling sprechen die Vermutung aus, daß dieses Salz unter den Versuchsbedingungen plastisch gewesen sei. Diese Vermutung ist vollkommen unzutreffend. Die kristalline Masse von geschmolzenem und danach 400° oder gar 700° unter seinen Schmelzpunkt ab-

1) F. Haber u. St. Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 41. p. 407. 1904.

gekühltem Chlorbarium ist unplastisch und spröde. Ich habe mich jetzt nachträglich noch einmal davon überzeugt, indem ich das im Nickeltiegel eingeschmolzene Salz, in dessen Oberfläche die Lötstelle eines Le Chatelierschen Thermopaars beim Erstarren eingebacken war, in einer elektrisch geheizten Muffel bei verschiedenen Temperaturen auf seine Härte prüfte. Schon 300° unter dem Schmelzpunkt gab es mit dem Messer gekratzt sprödes Pulver. Daß ein solches Salz elektrolytisch leitet, erschien Tolloczko und mir keineswegs überraschend, sondern nach den vorhandenen älteren Angaben über das Leitvermögen fester Salze natürlich. Diese Auffassung der älteren Tatsachen teilt Hr. Koenigsberger nicht. Er sieht das elektrolytische Leitvermögen eines kristallisierten Salzes in Gemeinschaft mit Hrn. Schilling erst dadurch für erwiesen an, daß er einige Polarisationsbeobachtungen am festen Bariumsulfat bei 800° ausführen konnte. Hierin kann ich seiner Meinung nicht beitreten. Denn wenn es in dieser Sache eines Beweises bedurfte, so war derselbe durch die von Tolloczko und mir mitgeteilten Tatsachen zwingend erbracht.¹⁾

Die Elektrolyse des festen Chlorbariums wurde mit Nickel als Anode, mit Graphit oder Platin als Kathode ausgeführt. Die kathodische Salzmasse wurde in Wasser gelöst und der Gehalt der entstehenden Lösung an Bariumhydroxyd nach dem Auflösen bestimmt. Für je 96540 durchgesandte Coulombs mußte 1 g-Äqu. Bariumhydroxyd auftreten. Die Bestimmung ergab 94,8 Proz. der in dieser Weise theoretisch berechneten Menge. Sie kommt der quantitativen Ausbeute so nahe, als nach den Versuchsverhältnissen irgend erwartet werden konnte. Bei Zusatz von Bariumkarbonat zum Bariumchlorid entstand an der Kathode Kohlenstoff, dessen Menge in zwei Versuchen fast (91,8 Proz.) bzw. ganz (99,2 Proz.) gleich dem Betrage ge-

1) Das Schlußergebnis der Herren Koenigsberger u. Schilling, danach die Umkehr der Temperaturkoeffizienten und der Minimalwert des Widerstandes die metallische Leitfähigkeit im Gegensatz zur elektrolytischen kennzeichnen sollen, ist im Widerspruch mit zahlreichen Erfahrungen, welche dieselbe Eigentümlichkeit bei elektrolytischer Leitung ergeben haben. Man vgl. vornehmlich: The electrical conductivity of aqueous solutions von Arthur A. Noyes. Carnegie Institution of Washington Publication No. 63. 1907.

funden wurde, der sich nach dem Faradayschen Gesetz aus der durchgesandten Strommenge berechnete. Das Verfahren ist später von Max Mayer¹⁾ zur Darstellung völlig wasserstofffreien Kohlenstoffs in etwas größerem Maßstabe benutzt worden.

Wenn als Ergebnis der Elektrolyse festen Chlorbariums zwischen einer Nickelanode und einer unangreifbaren Kathode einerseits festes Nickelchlorid, andererseits festes Barium auftritt, so sollte man erwarten, daß nach Stromunterbrechung die der Reaktion



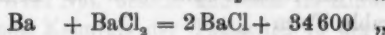
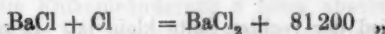
entsprechende Gegenkraft sich zeigt, die sich aus der Wärmetönung zu 2,65 Volt berechnet. Die Gegenkraft ist aber unmittelbar nach Stromunterbrechung größer und fällt, ohne in der Nähe von 2,65 einen Haltepunkt zu zeigen, auf 1,9 Volt, wo sie stationär wird. Ließen wir die Temperatur während des Stromdurchganges bis 280° hinabgehen, so konnten wir aber einen zweiten stationären Wert von 3,26 Volt finden, der sich eine Minute lang hielt, und dadurch — ebenso wie der Dauerwert bei 1,9 Volt — auf einen wohlcharakterisierten chemischen Vorgang als Quelle hinwies. Vom einen zum anderen Werte fällt die Kraft rasch ab. Das Mittel aus diesen beiden Werten beträgt 2,57 Volt und liegt dem aus der Wärmetönung für die oben formulierte Reaktion mittels der Thomsonschen Regel berechneten Werte von 2,65 Volt recht nahe. Dieser Sachverhalt ist einer einfachen Deutung fähig, wenn wir die durch chemische Beobachtungen von Guntz²⁾ erwiesene Tatsache heranziehen, daß Barium ein Subchlorid bilden kann. Mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen, welche zuerst Luther³⁾ angegeben hat, folgt nämlich dann, daß Barium im Zusammenwirken mit Bariumsubchlorid ein unedleres, Bariumsubchlorid im Zusammenwirken mit Bariumchlorid ein edleres Elektrodenpotential bedingen muß, als Barium im Zusammenwirken mit Bariumchlorid

1) M. Mayer, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1908.

2) M. Guntz, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 29. p. 490. 1903.

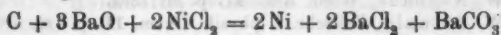
3) R. Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. 30. p. 661. 1899; 34. p. 488. 1900; 36. p. 391. 1901; vgl. dazu F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie 7. p. 441. 1901.

hervorbringen würde, wenn diese beiden Substanzen ohne chemische Einwirkung aufeinander an der Elektrode bestehen könnten. Quantitativ verfolgt, lehrt die Überlegung, daß die realen Werte Barium-Bariumsubchlorid und Bariumsubchlorid-Bariumchlorid von dem der Verwirklichung nicht fähigen Werte Barium-Bariumchlorid gleichen Abstand nach beiden Seiten aufweisen müssen. Dies aber ist offenbar das zuvor geschilderte experimentelle Ergebnis. Sein Zustandekommen wird man sich so vorstellen mögen, daß an der Kathode Barium abgeladen wird, welches zunächst mit Bariumchlorid reagiert und dabei Bariumsubchlorid bildet. Geht diese Reaktion langsam, so besteht noch eine gewisse Zeit nach Stromunterbrechung Barium neben Bariumsubchlorid an der Kathode. Dieser Fall erscheint bei der niedrigen Temperatur, die relativ langsame Einwirkung von Barium auf Bariumchlorid bedingt, verwirklicht, und deshalb wird die hohe Gegenkraft bei 280° C. während einer Minute beobachtet. Sobald das Barium aber durch Umsetzung mit Bariumchlorid zu Bariumsubchlorid verschwunden ist, wird die Gegenkraft auf den edleren Wert herabstürzen müssen, der durch die Stoffe Bariumsubchlorid-Bariumchlorid bedingt ist. Unter der Voraussetzung, daß die Thomsonsche Regel mit genügender Genauigkeit gilt, lassen sich die anderweitig nicht bekannten folgenden Wärmetönungen ableiten.



Die Bildungswärme des Subchlorides und das Potential $\text{BaCl}-\text{BaCl}_2$ entspricht einem unedlen chemischen Verhalten des Subchlorides.

Bei Gegenwart von Bariumkarbonat ist das Bariumsubchlorid nicht die letzte Reaktionsstufe, sondern der Umsatz des Subchlorides mit Bariumkarbonat zu Bariumoxyd Bariumchlorid und Kohlenstoff wird die stabilste letzte Stufe ergeben. Die Gegenkraft, die in diesem Falle als Endwert zu erwarten ist, berechnet sich mittels der Thomsonschen Regel aus der Wärmetönung des Umsatzes



zu 1,6 Volt, während Werte von 1,5 bis 1,6 Volt als stationäre Dauerwerte in mehreren Fällen beobachtet wurden.

Die Vorstellung, daß beim Umsatz fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen Wärme und Arbeit einander praktisch gleich sind, hat Bodländer¹⁾ auf anderem Gebiete zu wichtigen Schlüssen benutzt. Negbaur²⁾ hat sie in einer Arbeit, welche Tolloczko und mir seinerzeit entgangen war, für den Fall Daniellscher Ketten mit festen Elektrolyten völlig unbrauchbar gefunden. Aber dieses Ergebnis beruhte, worauf Ostwald³⁾ alsbald hingewiesen hat, darauf, daß Negbaur unrichtige Literaturangaben über die Wärmetönungen heranzog. Einsetzung der berichtigten Werte stellt allerdings keine vollständige Übereinstimmung her. Doch ist zu bedenken, daß, wie Negbaur selbst betont hat, genaue Messungen bei seiner Anordnung Schwierigkeiten im Wege standen, die sich im unregelmäßigen Temperaturgang der Kräfte aussprachen. Die Widerlegung anderer Angaben Negbaur's findet sich in einem späteren Abschnitte dieser Mitteilung.

Wenn Wärme und Arbeit bei den „festen“ Reaktionen, wie wir sie kurz bezeichnen wollen, einander sehr nahe kommen, so besagt dies zunächst, daß in dem wohlbekannten Ausdruck für die isotherme Arbeitsfähigkeit A eines mit der Wärmetönung Q ablaufenden Prozesses

$$(1) \quad A = Q + T \frac{\partial A}{\partial T}$$

das zweite Glied der rechten Seite klein ist. Bringt man dies auf die integrable Form

$$\frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial T} = - \frac{Q}{T^2}$$

und stellt man Q gemäß dem Kirchhoffschen Satze von der Abhängigkeit der Wärmetönung von den spezifischen Wärmen der verschwindenden und entstehenden Stoffe durch den Ausdruck dar

$$(2) \quad Q = Q_0 + \sigma' T + \sigma'' T^2 + \dots,$$

1) G. Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 27. p. 55. 1898.

2) W. Negbaur, Wied. Ann. 47. p. 27. 1892.

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 11. p. 128. 1893.

so erhält man bei Ausführung der Integration, indem man mit $f(v)$ eine Volumenfunktion bezeichnet,

$$(3) \quad A = T f(v) + Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 - \dots$$

Da bei festen Stoffen, deren Kompressibilität sehr klein ist, die Volumengrößen, wenn feste Lösungen ausgeschlossen werden, isothermer Veränderung als praktisch unfähig gelten dürfen, so kann man dafür setzen:

$$(3a) \quad A = \text{const. } T + Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 + \dots$$

Dies ist die von Tolloczko und mir näher diskutierte Formel. Auf die kürzeste Fassung gebracht, läßt sich unsere Erörterung im Zusammenhange mit früheren und späteren Behandlungen der Sache folgendermaßen darstellen. Man erhält, indem man in das Integral wiederum Q statt Q_0 mit Hilfe der vorangehenden Gleichung (2) einführt

$$A = \text{const. } T + Q - \sigma' T(1 + \ln T) - 2\sigma'' T^2 - \dots$$

Der Vergleich mit der Grundformel ergibt (da v nicht variabel ist, kann statt des partiellen der totale Differentialquotient stehen)

$$-\frac{dA}{dT} = S = -\text{const.} + \sigma'(1 + \ln T) + 2\sigma'' T + \dots$$

Helmholtz¹⁾ hat ohne die Einschränkung auf „feste“ Reaktionen die Möglichkeit erwogen, daß die Größe σ' und weiterhin die Entropieänderung S beim absoluten Nullpunkte selbst den Wert Null besitzt und sich im Hinblick auf unsere unzureichende Kenntnis der Tatsachen in der Nähe des absoluten Nullpunktes mit der Bemerkung begnügt, daß das Produkt TS auf alle Fälle beim absoluten Nullpunkt den Wert Null annimmt. Tolloczko und ich haben für die „festen“ Reaktionen den Nullwert der Größe S beim absoluten Nullpunkt als wahrscheinlich bezeichnet, aber die Möglichkeit offen gelassen, daß dem auch anders sein könnte, vornehmlich, weil σ' vielleicht von Null verschieden ist. Ein solcher von Null verschiedener Wert von σ' ist gleichbedeutend mit einer Abweichung vom Koppschen Gesetz beim absoluten Null-

1) H. v. Helmholtz, *Wissensch. Abhandl.* Bd. II. p. 970 u. 971. Leipzig 1893.

punkt. Nernst¹⁾ hat die Anschauung, daß die Entropieänderung S beim absoluten Nullpunkte für feste Reaktionen selbst gleich Null ist, axiomatisch ausgesprochen und sie als selbstständiges Wärmetheorem seinen umfassenden und höchst bemerkenswerten Rechnungen über die Gasgleichgewichte zugrunde gelegt. Nach der Nernstschen Auffassung muß der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft fester Ketten auf das quadratische Glied und eventuell auf höhere Glieder der Gleichung (3a) zurückgeführt werden, da das erste und dritte Glied grundsätzlich Null sind. R. Lorenz und M. Katayama²⁾ leiten demgegenüber aus Messungen an zwei festen Daniellketten einen linearen Gang des Temperaturkoeffizienten ab. Indem sie diesen linearen Gang als Ausfluß des Koppschen Gesetzes bezeichnen, wollen sie wohl nur sagen, daß unter Voraussetzung der Gültigkeit des Koppschen Gesetzes der gefundene kleine Temperaturkoeffizient aus dem von Null verschiedenen Werte des ersten Terms der rechten Seite von (3a) sich herleitet. Als Beweis für die strenge Gültigkeit des Koppschen Gesetzes und damit als Beweis für den von Null verschiedenen Wert dieses Terms sind ihre Messungen unbeschadet ihrer sorgfältigen Ausführung nicht auf eine genügende Anzahl von Stellen genau. Tolloczko und ich haben bei einigen orientierenden Messungen an festen Daniellketten Schwierigkeiten gefunden, die Ketten genau zu reproduzieren und uns mit dem Nachweise begnügt, daß die beobachteten Kräfte der nach der Thomsonschen Regel berechneten Wärmetönung bis auf wenige hundertstel Volt entsprachen. Die Heranziehung kalorimetrischer Werte für die spezifischen Wärmen zur Prüfung des Koppschen Gesetzes bei sehr tiefen Temperaturen ist wegen Mangel ausreichenden Beobachtungsmaterials mißlich. Es läßt sich zurzeit kaum mehr sagen, als daß bei manchen Elementen, wie z. B. beim Blei, die spezifische Wärme bis zum Siedepunkt des Wasserstoffs unter gewöhnlichem Druck sich wenig ändert, während

1) W. Nernst, Göttinger Nachrichten 1906. p. 1—40 und *Experimental and Theoretical applications of Thermodynamics to Chemistry*, New York 1907.

2) R. Lorenz u. M. Katayama, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 62. p. 119. 1908.

sie bei anderen Elementen bei dieser tiefen Temperatur nur einen kleinen Bruchteil des Wertes beträgt, den sie bei gewöhnlicher Temperatur besitzt.¹⁾

III. Elektrolyse von festen Alkalisalzen.

[Versuche von G. Birstein.²⁾]

Die bei der Elektrolyse des Bariumchlorides aufgefundenen Erscheinungen hat Hr. Birstein bei der Elektrolyse des festen Chlorkaliums — rein bzw. im eutektischen Gemenge mit Chlornatrium — und des eutektischen Gemenges aus Chlornatrium und Soda verfolgt.

Die Elektrolyte waren in allen Fällen hart und nicht plastisch. Das reine Chlorkalium lieferte als Kathodenprodukt jene violette Salzmasse, die schon L. Wöhler und H. Kasarnowski³⁾ bei der Elektrolyse teilweise erstarrten Kaliumchlorides an kalten Stellen der Kathode erhalten haben. Sie löst sich in Wasser unter Wasserstoffentwicklung zu einer alkalischen Flüssigkeit, während sie gegen wasserfreien Alkohol beständig ist. Das eutektische Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium lieferte an der Kathode die entsprechende gelbbraune Salzmasse, die man durch Einwirkung von Natrium auf Kochsalz erhält.⁴⁾ Das Verhalten gegen Wasser und Alkohol war dasselbe. Aus dem Gemenge von Kochsalz und Soda entstand an der Kathode bei der Elektrolyse Kohlenstoff. Die Elektrolyse des reinen Chlorkaliums im festen Zustande wurde so durchgeführt, daß 50 g des Salzes in einen Nickeltiegel eingeschmolzen und in die Mitte der Schmelze ein hohler Eisenzylinder gesenkt wurde, der durch rasches Durchsaugen von Luft gekühlt wurde. Die Schmelze erstarrte um den Eisenzylinder sofort, so daß kein Eisen in die Schmelze überging, welches nachher bei der Elektrolyse depolarisierte, was bei

1) J. Dewar, Chem. News 92. p. 181, findet für die Atomwärme des Diamants zwischen -188°C. und -252°C. den Wert 0,052 und für die Molekularwärme von Eis in demselben Gebiet $-2,63$.

2) Unpubliziert. Erscheint als Dissertation, Karlsruhe 1908.

3) L. Wöhler u. H. Kasarnowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. 47. p. 353. 1905. Dasselbst findet sich die ältere Literatur über Subchloride.

4) Gelegentlich wurden vereinzelte blaue Partikeln, aber niemals dicht an der Kathode beobachtet.

Einsetzung ungekühlter Eisenkathoden in die Schmelze zu Störungen führte. Nachdem die ganze Masse erstarrt war, wurde bei 670°C . die Elektrolyse mit Benutzung des Nickeltiegels als Anode bei einer Stromstärke von 10–12 Milliamp. unter 10 Volt Spannung während 80 Minuten ausgeführt, dann unter fortdauerndem Stromfluß auf 560° abgekühlt und nun nach Stromunterbrechung bei dieser Temperatur die Gegenkraft 41 Minuten lang verfolgt. Sie nahm rasch den Wert von 2,53 Volt an und behielt denselben als Mittelwert bei, indem sie langsam um ihn herumschwankte. Das reine Chlorkalium ist für eingehendere Untersuchungen der Gegenkräfte wenig geeignet, weil man einen erheblichen Strom nur bei einer Temperatur hindurchbringt, die dem Siedepunkte des Kaliums zu nahe liegt. Die eutektischen Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium, sowie von Chlornatrium und Soda verhalten sich in dieser Hinsicht wesentlich günstiger, da man völlig ausreichende Ströme (hundertstel Ampère) bei 10 Volt Spannung durch den Elektrolyten schicken kann, ohne die Temperatur von 550° zu überschreiten. Das Eutektikum Chlornatrium + Chlorkalium beginnt bei ca. 640° , das Eutektikum Chlornatrium + Natriumkarbonat bei ca. 620° zu schmelzen. Die Elektrolyse wurde teils in Tiegeln, die als Anode dienten, teils in V-förmigen Glasröhren ausgeführt. Bei den letzteren war zwecks Anbringung einer Hilfselektrode ein dritter Schenkel an dem Knie des Glasrohres angeschmolzen. Die Messung der Gegenkräfte erfolgte, ebenso wie bei den Versuchen mit dem reinen Chlorkalium, mittels eines Binanten-Elektrometers mit Spiegelablesung unter Gegenschaltung zweier Westonelemente ($2 \times 1,018$ Volt) zur Verminderung des Ausschlages. Es wurde nur auf die Dauerwerte der Polarisierung nach Stromunterbrechung Gewicht gelegt. Bei der Elektrolyse des Eutektikums aus Natriumkarbonat und Natriumchlorid entsprachen die Dauerwerte der Gegenkraft nach Stromunterbrechung mit befriedigender Annäherung den Beträgen, die sich aus der Thomsonschen Regel unter der Annahme berechnen, daß Kohlenstoff im Zusammenwirken mit Na_2O und Natriumkarbonat am einen Pol, das Kathodenmetall im Zusammenwirken mit seinem Chlorid am anderen Pol potentialbestimmend wirkt. Eine Ausnahme bildete in diesem festen Elektrolyten das Nickel, welches eine viel höhere Gegen-

kraft ergab, die man vermutungsweise auf die Bildung eines Superoxyds am Nickel zurückführen kann. Bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Chlorkalium verhielt sich das Nickel ebenso wie die anderen Anoden und Hilfsanoden und die beobachteten Gegenkräfte waren in allen Fällen rund um $\frac{1}{2}$ Volt kleiner, als sich nach der Thomson'schen Regel unter der Vorstellung berechnet, daß festes Natrium im Zusammenwirken mit Natriumchlorid an der Kathode, das Anodenmetall mit seinem Chlorür zusammen an der Anode potentialbestimmend wirkt. Man kann diesen Unterschied nicht gut darauf zurückführen, daß das Natrium, wenn es als solches an der Kathode vorhanden ist, sich im geschmolzenen Zustand befinden muß. Geschmolzenes und festes Natrium bedingen beim Schmelzpunkt, also bei 95°C ., dieselbe elektromotorische Kraft. Oberhalb des Schmelzpunktes ist das geschmolzene vom überhitzten festen Metall durch den kleineren Dampfdruck und dementsprechend durch die niedrigere elektromotorische Kraft unterschieden. Berechnet man das Verhältnis der Dampfdrucke des Natriums in überhitztem festem (p) und in geschmolzenem (p') Zustand für ungefähr die höchste bei den Messungen benutzte (absolute) Temperatur $T = 800$, indem man für den Schmelzpunkt in absoluter Zählung T' setzt, mit Hilfe der Formel

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right),$$

wo Q die Erstarrungswärme pro Grammatom und R die Gaskonstante im kalorischen Maß ist, und berechnet man weiter den Kraftunterschied geschmolzenen und festen Natriums für die Temperatur 800° absolut mit Hilfe der Formel

$$E = RT \ln \frac{p}{p'},$$

so findet man, daß die Schmelzwärme pro Grammatom 9,8 cal betragen müßte, wenn der Kraftunterschied E bei der angegebenen Temperatur $\frac{1}{2}$ Volt betragen sollte. Eine so hohe Erstarrungswärme ist aber höchst unwahrscheinlich, da das so nahe verwandte Kalium nur eine Erstarrungswärme von 0,6 cal besitzt. Ebenso wenig kommt man zu einer befriedigenden Deutung durch die Vorstellung, daß bei der

feinen Verteilung des Natriums in festem Kochsalz rund 10000 g-cal freie Energie verloren gehen kann. Wenn man also zugibt, daß für überhitztes festes Natrium die Thomsonsche Regel anwendbar wäre, so kann man der Vorstellung nicht gut ausweichen, daß die gelbbraune Salzmasse, die an der Kathode entsteht, Natrium nicht in freier, sondern in gebundener Form, also als Subchlorid enthält, und man muß den Unterschied von Beobachtung und Rechnung von $\frac{1}{2}$ Volt dem Unterschied der freien Energie der Systeme Natriumsubchlorid und Natrium-Natriumchlorid zuschreiben. Das Subchlorid wäre, was ganz im Einklang mit den chemischen Tatsachen steht, danach ein Stoff, der in seiner Oxydierbarkeit und sonstigem Verhalten dem Natrium noch recht nahe stände.

Die physikalischen Gesichtspunkte, welche vorzugsweise von Siedentopf¹⁾ und von The Svedberg²⁾ dafür geltend gemacht worden sind, daß die Färbung der farbigen Alkalimetallhaloide von Metallteilchen herrühren, stehen meines Erachtens keineswegs in ernstlichem Gegensatz zu der Vorstellung, daß in dem gelbbraunen Salz, das Hr. Birstein bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Chlorkalium erhalten hat, ein Subchlorid vorliegt. Solche optische Erscheinungen, wie sie Siedentopf und The Svedberg anführen, können gleich den lichtelektrischen Erscheinungen, die Giesel³⁾ zur Annahme der Gegenwart von Metall in den gefärbten Alkalimetallhaloiden führen, sehr wohl auf die Anwesenheit minimaler Metallmengen in der subchloridhaltigen Salzmasse zurückgehen, ohne daß in ihnen ein Grund läge, ein Subchlorid zu leugnen.⁴⁾ Insbesondere könnte man daran denken, daß ein Subchlorid, welches beim Erhitzen zerfällt, die Entstehung der Farbenreihe begünstigt, welche Siedentopf beschrieben hat, und deren von ihm gegebene Deutung durch feinverteilte Metallpartikel mir einleuchtend erscheint.⁵⁾

1) H. Siedentopf, Phys. Zeitschr. 6. p. 855. 1905.

2) The Svedberg, Ber. d. d. Chem. Ges. 38 III. p. 3618. 1905.

3) F. Giesel, Ber. d. d. chem. Ges. 30. p. 156. 1897.

4) Zu dieser Auffassung sind Hr. Prof. L. Wöhler und ich bei mündlicher Besprechung des Gegenstandes gemeinsam gelangt.

5) Zu diesem Punkte teilt mir Hr. Prof. L. Wöhler mit, daß das analoge Silbersubfluorid, wie er mit G. Rodewald gefunden hat, oberhalb 90° C. in Ag und AgF zerfällt, unter 90° stabil ist.

Auf der anderen Seite ist nicht zu verkennen, daß bei dem Birsteinschen Falle der Schluß von der gegen die Thomsonsche Regel bestehende Abweichung von $\frac{1}{2}$ Volt auf die Existenz und elektromotorische Wirksamkeit eines Subchlorides nicht zwingend ist, selbst wenn man berücksichtigt, daß im Vergleichsfalle der Elektrolyse des Eutektikums von Kochsalz und Soda eine solche Abweichung nicht besteht. Eine vollständige Sicherheit würde man gewinnen, wenn man den Temperaturgang der Gegenkraft und mit seiner Hilfe die Wärmetönung des kraftliefernden Vorganges genau feststellte. Einer solchen genauen Feststellung der Wärmetönung aus der elektromotorischen Kraft und ihrem Temperaturgange steht aber in dem von Hrn. Birstein studierten Fällen die Schwierigkeit entgegen, daß die Kräfte nicht genau reproduzierbar sind, sondern bei öfterer Wiederholung des Versuches um mehrere hundertstel Volt verschieden sich zeigen. Es handelt sich offenbar um eine Unsicherheit der Einstellung, welche dadurch bedingt ist, daß Nebenvorgänge, wie z. B. Einwirkung von Luftsauerstoff den an der Elektrode maßgeblichen umkehrbaren Vorgang bald in etwas kleinerem, bald in etwas größerem Maße störend beeinflussen. Die Folge ist, daß man bei dem Versuch, die Temperaturkoeffizienten der Gegenkräfte zu messen, auf Schwierigkeiten stößt, indem man einen durch den Temperaturfall hervorgerufenen Gang beim Rückwärtsdurchschreiten des Temperaturintervalles eventuell nicht mehr findet. Wenn die Dauerwerte innerhalb 0,1 Volt bei verschiedenen Versuchen bei gleicher Temperatur verschieden ausfallen, so sind scheinbare Temperaturgänge der Gegenkraft in demselben Betrage ohne weiteres verständlich. Soweit diese Schwierigkeiten sich durch sorgfältige Untersuchungen überwinden lassen, ist Hr. Birstein darüber weggekommen. Insbesondere hat er bei Messung gegen Ag-AgCl (fest) als Hilfselektrode die annähernde Unabhängigkeit der Gegenkraft von einem Temperaturfall von mehreren hundert Grad (bis ca. 230°C.), sowohl bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Chlorkalium, als bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Soda glaubhaft machen können. Damit gewinnt die Vorstellung von dem als Subchlorid gebundenen Zustand des Natriums bzw. des

Kaliums eine gute Stütze. Immerhin ist anzuerkennen, daß der Beweis nicht ganz so stark erscheint, wie im Falle des Bariumsubchlorides, wo die Beobachtung zweier Haltepunkte in der Kurve des zeitlichen Abfalls der Gegenkraft und die Lage dieser Haltepunkte gegen den aus der Wärmetönung berechneten Wert ein Entscheidungsmerkmal zugunsten der Subchloridannahme abgeben, das mit der chemischen Tatsache, die zugunsten des Bestehens eines Bariumsubchlorides spricht, sehr befriedigend zusammentrifft.

Folgende Tabelle von Dauerwerten ist den Birsteinschen Messungen entnommen. Das sehr umfangreiche Zahlenmaterial findet man in der Dissertation. Die gegen Kupfer gemessenen Werte zeigen sich auffällig abhängig von der Temperatur, was vielleicht damit zusammenhängt, daß das Kupfer zwei Chlorierungsstufen zu bilden vermag. Daß Kupferchlorür an der Anode angenommen ist, entspricht dem analytischen Befund nach dem Abkühlen der benutzten Zellen, der Kupferchlorür neben kleinen Mengen Chlorid ergab. Daß sowohl beim Kupferchlorür als beim Silberchlorid der Schmelzpunkt dieser Salze bei einigen Messungen überschritten war, erscheint unerheblich, da nach denselben Überlegungen, die zuvor für das Natrium angegeben wurden, die im Maximum 100° betragende Schmelzpunktsüberschreitung nur eine unerhebliche Verminderung der Kraft verschulden kann. Die Schmelzwärme des AgCl beträgt nach Lorentz 4,4 Cal, die Schmelzwärme für Cu_2Cl_2 , über die mir keine Angabe bekannt ist, dürfte nicht wesentlich davon abweichen.

Wenn die Versuche des Hrn. Birstein in der Frage der Alkalimetallsubchloridbildung keine volle Entscheidung bringen, so lehren sie jedenfalls in den Alkalisalzen mehrere 100° unter ihrem Schmelzpunkte echte feste Elektrolyte kennen, bei deren Zersetzung durch den Strom Gegenkräfte auftreten, welche mit der Wärmetönung der elektrolytischen Veränderung durch die bekannten thermodynamischen Beziehungen verknüpft sind. Eine der dabei auftretenden Erscheinungen ist von selbständigem Interesse. Bei der Messung derselben polarisierten Anode in dem eutektischen Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium gegen Silber in festem Silberchlorid und gegen Silber in festem Silbersulfat wurde nämlich der Kraftunter-

Elektrolyt Eutektikum aus	Gemessen gegen	Anzahl der Versuche	Temp. in ° C.	Gegenkraft in Volt	Wert nach Thomson's Regel	Für die Rechnung benutzte Bildungswärme
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$	Nickelanode	10	400—497	3,08—3,20 ¹⁾	2,28	$\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl} - \frac{1}{4}\text{Na}_2\text{O} - \frac{1}{2}\text{NiCl}_2$
"	Kupferanode	7 ²⁾	372—508	2,56—2,42 ³⁾	2,44 (2,35) ³⁾	" " — " — CuCl
"	{ Ag in AgCl als Hilfselektrode	13	383—518	2,44—2,63 ¹⁾	2,64	" " — " — AgCl
"	Eisenanode	1	472	2,19	2,13	" " — " — $\frac{1}{2}\text{FeCl}_3$
$\text{ClK} + \text{ClNa}$	Nickelanode	3	526—570	2,17—2,18	2,61	$\text{NaCl} - \frac{1}{2}\text{NiCl}_2$
"	Kupferanode	3	450—540	2,15—2,30 ³⁾	2,71 (2,80) ³⁾	" — CuCl
"	{ Silber in AgCl als Hilfselektrode	4	410—525	2,41—2,50	2,96	" — AgCl
"	{ Silber in Ag_2SO_4 als Hilfselektrode	1	570	2,93	3,49	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4 - \frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{SO}_4$

1) Die Kraft zeigt in dem angegebenen Temperaturintervall keine Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte liegen regellos verteilt.

2) Die Kraft fällt mit steigender Temperatur.

3) Zwei weitere Versuche bei 518° und 524° gaben 2,28 bzw. 2,23 Volt.

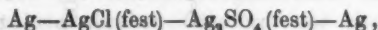
4) Berechnung für $\frac{1}{2}\text{CuCl}_2$ statt für CuCl liefert 2,78 Volt.

5) Die Bildungswärme von CuCl wird von Thomson und Berthelot verschieden angegeben.

schied gefunden, welcher sich nach der Thomsonschen Regel aus der Reaktion



berechnet. Auf der anderen Seite ergibt eine einfache Überlegung, daß die Kraft der Kette



wenn die Salze sich nicht gegenseitig in festem Zustande lösen, den Wert Null haben muß, was durch die Beobachtung bestätigt werden konnte. Die darin gelegene Besonderheit hat mich zu den im letzten Abschnitt geschilderten Untersuchungen und Überlegungen geführt, welche einen, wie ich glaube, unerwarteten Aufschluß über die zwischen festen Elektrolyten bestehenden elektrischen Kräfte gewähren.

IV. Gasketten mit festen Elektrolyten.

[Versuche in Gemeinschaft mit A. Moser¹⁾, G. Foster²⁾,
F. Fleischmann.³⁾]

Die Erfahrung, daß die festen Elektrolyte sich wie die geschmolzenen oder gelösten verhielten, leitete zu dem Versuche, Gasketten mit festen Elektrolyten herzustellen. Als feste Elektrolyte wurden dabei Glas und Porzellan verwandt, die auf beiden Seiten platinirt oder vergoldet und mit Stromzuführungsdrähten aus demselben Metall wie die Belegung ausgerüstet waren. Mit solchen Porzellan- und Glaszellen ließen sich nun zunächst Gaskonzentrationsketten messen, indem auf die eine Belegung dauernd Sauerstoff oder Luft wirkte, während auf die andere Seite entweder feuchter Wasserstoff von wechselndem Wasserstoffpartialdruck und konstantem Wasserdampfpartialdruck oder Sauerstoff in wechselnder Verdünnung mit Stickstoff zur Einwirkung gelangte. Die Änderung E der elektromotorischen Kraft bei Vertauschung des Sauerstoffs mit

1) F. Haber u. A. Moser, Zeitschr. f. Elektroch. 11. p. 593. 1905.

2) F. Haber u. G. W. Foster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 51. p. 289. 1906.

3) F. Haber u. Fleischmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 51. p. 245. 1906. Hierzu vgl. man F. Haber, Zeitschr. f. anorg. Chem. 51. p. 356. 1906 und 57. p. 170. 1908 sowie W. H. Patterson, Phil. Mag. (6) 13. p. 181. 1907.

dem Partialdruck p gegen Sauerstoff mit dem Partialdruck p' ist theoretisch

$$E = \frac{RT}{4} \ln \frac{p}{p'}$$

Für Wasserstoff von wechselndem Partialdruck ist bei konstantem Wasserdampfdruck

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{p}{p'}$$

entsprechend der Zweiwertigkeit des Wasserstoffmoleküls und der Vierwertigkeit des Sauerstoffmoleküls.

Zwei Tabellen, welche die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung zeigen, sind beigelegt.

I. Wasserstoffkonzentrationsketten.

Temp. ° C.	$\frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}}$	Elektromotorische Kraft (Volt)		Elektroden	Elektrolyt
		gef.	ber.		
470	22,85	0,093	0,099	Pt	Glas
472	24,12	0,099	0,101	Au	"
560	47,65	0,138	0,138	Pt	"
572	24,12	0,116	0,115	Au	"
860	11,04	0,111	0,116	Pt	Porzellan
860	11,77	0,123	0,119	Au	"
1000	11,04	0,134	0,130	Pt	"
1105	8,77	0,122	0,127	Pt	"

II. Sauerstoffkonzentrationsketten.

Temp. ° C.	$\frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}}$	Elektromotorische Kraft (Volt)		Elektroden	Elektrolyt
		gef.	ber.		
460	51,9	0,059	0,062	Pt	Glas
475	51,9	0,058	0,063	Au	"
560	49,5	0,069	0,069	Pt	"
572	51,9	0,075	0,072	Au	"
860	71,5	0,101	0,103	Pt	Porzellan
860	51,0	0,090	0,094	Au	"
1000	38,7	0,100	0,099	Pt	"

An Stelle der Konzentrationsketten kann man mit Hilfe dieser Anordnung ebensogut chemische Ketten messen, indem

man die Differenz zwischen Sauerstoff- bzw. Luftbeladung einerseits und Beladung mit feuchtem Wasserstoff andererseits feststellt.¹⁾ Die folgende Tabelle sei wiedergegeben, welche unter ber. die Werte enthält, die sich mit Hilfe unserer Kenntnis der Dissoziation des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen und der spezifischen Wärmen von H_2 , H_2O und O_2 berechnen, während die beobachteten Werte daneben stehen. Wie bei den Betrachtungen über die freie Energie der festen Ketten können wir die freie Energie der Gasreaktionen, die wir in den Glas- und Porzellanzellen messen, durch die Gleichung (3) darstellen, indem wir hier, wo es sich um die Bildung von Wasserdampf aus den Elementen handelt, an Stelle der Funktion $f(v)$ nicht eine Konstante, sondern eine zusammengesetzte Variable erhalten, in welche wir zwecks bequemeren Vergleiches mit der Beobachtung die Partialdrucke statt der Konzentrationen, die zunächst darin auftreten, einführen können. Wir erhalten dann

$$A = T \left(\text{const.} - R \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \right) + Q_0 - \sigma_p' T \ln T - \sigma'' T^2 + \dots$$

Der Partialdruck des Wasserdampfes war unter den Versuchsbedingungen für die Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode gleich. Der aus den angewandten Partialdrucken berechnete Wert des

Quotienten $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ ist in der Tabelle bei jedem Versuche an-

gegeben. Der Spielraum, der bei berechneten Werten gelassen ist, schreibt sich von der Unsicherheit her, welche wir hinsichtlich der Konstanten und der Werte σ_p' und σ'' noch zu verzeichnen haben. Wegen der näheren Erläuterung dieser Punkte, sowie wegen mannigfaltiger in Betracht kommender experimenteller Einzelheiten, muß auf die Originalarbeit bzw. auf die ausführlichere zusammenfassende Darstellung in meiner

1) Ich bin später darauf aufmerksam geworden, daß man bereits vor langer Zeit elektromotorische Kräfte auf den beiden Seiten eines erhitzten Glases beobachtet hat, das chemisch verschiedene Gase trennte. Aber Gauguin (Compt. rend. 37. p. 584. 1853), der diese rein qualitativen Experimente beschreibt, gibt ausdrücklich an, daß Stickstoff und Wasserstoff gleich wirken, so daß jede Möglichkeit wegfällt, seine Beobachtungen in einen näheren Zusammenhang mit den meinen zu bringen.

Schrift Thermodynamics of Technical Gas-Reactions verwiesen werden.¹⁾

Sauerstoff-Wasserstoffketten.

Temp. ° C.	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}}$	Elektromotorische Kraft (Volt)		Elek- troden	Elektrolyt
		gef.	ber.		
460—470	0,0282	1,164	{ 1,168 bis 1,174	Pt	Glas
473—480	0,0282	1,165	{ 1,167 bis 1,173	Au	"
560	0,0274	1,143	{ 1,162 bis 1,157	Pt	"
570—580	0,0321	1,151	{ 1,151 bis 1,156	Au	"
860	0,0387	1,087	{ 1,098 bis 1,104	Pt	Porzellan
860	0,0448	1,097	{ 1,105 bis 1,111	Au	"
1000	0,0345	1,052	{ 1,080 bis 1,089	Pt	"

Ich habe früher gleichzeitig mit den Herren Nernst und v. Wartenberg²⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß der thermodynamische Wert der Knallgaskette bei 25° mit dem bekannten Wert der Groveschen Kette bei dieser Temperatur nicht übereinstimmt³⁾ und die bestehende Differenz von 80 Millivolt vermutungsweise auf eine Oxydation des Platins zurückgeführt. Die Erkenntnis, daß die Grovesche Kette keine reversible Knallgaskette darstellt, weil an ihrer Sauerstoffelektrode eine chemische störende Veränderung eintritt, macht den Umstand wichtig, daß wir, wie die vorstehende Tabelle lehrt, leicht mit festen Elektrolyten bei erhöhter Temperatur die thermodynamischen Werte erreichen und also reversible Wasserbildung verwirklichen können. Von besonderem Belange scheint mir zu sein, daß sich mit festem Glas als Elektrolyt auch die umkehrbare Verwandlung des CO mit O₂ zu

1) London 1908.

2) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Göttinger Nachr. 1905. p. 35.

3) Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München 1905. Vgl. die Diskussion Zeitschr. f. Elektrochem. 11. p. 835. 1905.

CO₂ durchführen ließ, indem das sonst elektromotorisch unwirksame CO bei der erhöhten Temperatur sich wirksam zeigte. Die Übereinstimmung zwischen den thermodynamischen Werten und der Beobachtung bei dieser Kohlenoxydzelle geht aus folgendem Beispiel hervor:

Temperatur des siedenden Schwefels. Elektrolyt Glas.		
An der Sauerstoffelektrode wirksam	An der CO-Elektrode wirksam	Elektromotorische Kraft
O ₂ 94,6	CO ₂ 97,9	ber. 1,018
N ₂ 5,4	CO 1,6	gef. 1,011
	N ₂ 0,5	

Die Berechnung ist auch hier mit Hilfe der durch Nernst und v. Wartenberg festgestellten Werte der Kohlensäure-dissoziation bei höherer Temperatur erfolgt.

Es sei bemerkt, daß diese Kette, welche den Verbrennungsvorgang im Prinzip elektromotorisch realisiert, bei Temperaturen oberhalb 550° sich nicht gut einstellt. Es ist deshalb bisher die Untersuchung oberhalb des Siedepunktes des Schwefelphosphors nicht zu einem Erfolge gelangt.

V. Elektrolyse des Porzellans.

(Versuche von A. Rieff und P. Vogt).

Der Charakter des elektrolytischen Leitvermögens geht bereits bei Glas und Porzellan aus der Ausbildung dieser Kräfte auf beiden Seiten platinieren oder vergoldeten Glases hervor. Sofern ein Zweifel sein sollte, ist ihm beim Glase durch die wohlbekannte Untersuchung von Warburg¹⁾ der Boden entzogen worden. Das elektrolytische Leitvermögen des Porzellans haben die Herren A. Rieff und P. Vogt²⁾ in meinem Institut zum Gegenstand besonderen Beweises gemacht, indem sie Rosesche Tiegel aus unglasiertem Berliner Porzellan zwischen Elektroden aus geschmolzenem Zinn bei Temperaturen zwischen 800° und 1200° C. der Elektrolyse unterwarfen und nach verschiedenen Methoden die in die kathodische

1) E. Warburg, l. c.

2) A. Rieff u. P. Vogt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 57. p. 154. 1908.

Zinnmasse übergegangenen Porzellanbestandteile qualitativ und quantitativ untersuchten. Die Veränderung, welche das Porzellan bei der Elektrolyse erlitt, wurde auch direkt durch Analyse desselben festgestellt. Die umfangreichen Versuche führten zu einer so genauen Bestätigung des Faradayschen Gesetzes, wie sie nach der Natur der analytischen Aufgabe nur erwartet werden konnte. Die numerischen Ergebnisse, auf welche verwiesen sei, führen zu dem Schlusse, daß sich das Aluminiumsilikat, welches die Hauptmasse des Porzellans ausmacht, bis 900° C. wie ein nicht leitendes Lösungsmittel verhält, in welchem die Alkalisilikate in fester Lösung vorhanden sind. Die Alkalimetallionen wandern unter der Wirkung des elektrischen Stromes von der Anoden- nach der Kathodenseite und diese Wegwanderung ruft eine Verarmung der anodischen Grenzschicht an Alkalimetall hervor, welche eine große Erhöhung des Leitungswiderstandes veranlaßt. Besteht die Anode aus geschmolzenem Zinn, so bildet sich auf der Anodenseite eine Art Zinnglasur. Die kathodischen Erscheinungen lassen sich am übersichtlichsten dahin beschreiben, daß Legierungen von Zinn und Alkalimetall als Kathodenprodukte auftreten, die auf das Porzellan chemisch durch doppelte Umsetzung einwirken, so daß eine erhebliche Mannigfaltigkeit von Porzellanbestandteilen in das kathodische Zinn gelangt. Oberhalb 900° tritt anscheinend ein mit der Temperatur wachsendes Eigenleitvermögen des Aluminiumsilikates zu dem Leitvermögen der in fester Lösung befindlichen Alkalisilikate hinzu.

VI. Kräfte an der Berührungsstelle fester Elektrolyte, sowie fester Salze und ihrer gesättigten Lösungen.

[In Gemeinschaft mit R. Beutner.¹⁾

Im III. Abschnitte wurde am Schlusse auf einige Beobachtungen hingewiesen, welche darauf hinleiten mußten, die zwischen festen Elektrolyten auftretenden Kräfte näher zu studieren. Die Überlegungen, zu welchen ich dadurch veranlaßt worden bin, und die Versuche, welche zu ihrer Bestätigung angestellt worden sind, erfahren zweckmäßigerweise eine Darstellung von einem Punkte aus, welcher beim ersten

1) Man vgl. R. Beutner, Dissertation Karlsruhe 1908.

Anblick mit der Sache nicht unmittelbar verknüpft erscheint, nämlich ausgehend von den Überlegungen, welche W. Nernst in einer Abhandlung über die Löslichkeit von Mischkristallen vorgetragen hat. Nernst¹⁾ stellt dort den Satz auf, daß jedes Ion, wie jede andere Molekulgattung, einen spezifischen Teilungskoeffizienten besitzt. In dem einfachen Falle, daß sich ein positives und ein negatives Ion zwischen zwei Phasen verteilt, und daß der Teilungskoeffizient für beide verschieden ist, müssen elektrische Ladungen zwischen den beiden Phasen auftreten. „Die bekannten Gesetze der Anordnung elektrostatischer Ladungen führen dann zu dem Endergebnis, daß sich im Innern der beiden Phasen keine freie Elektrizität befindet, oder daß mit andern Worten die Ionen in beiden Phasen in elektrisch äquivalenter Menge vorhanden sind, und daß an ihrer Berührungsstelle sich eine elektrostatische Doppelschicht ausbildet.“ Im Anschlusse daran entwickelt Nernst die Gleichungen für die Kraft an der Berührungsstelle eines Mischkristalles, gebildet aus einem binären Salze als Lösungsmittel und aus einem gleichen als gelöstem Stoffe, in Berührung mit seiner flüssigen Lösung.²⁾

Diese Nernstschen Ausführungen ergeben, wenn wir sie auf die Berührungsstelle eines binären festen elektrolytisch leitenden Salzes mit seiner gesättigten Lösung anwenden,

$$(1a) \quad E = RT \ln c_{An.} - \text{const.}_{An.}$$

1) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 9. p. 140. 1892.

2) Qualitativ ist die Nernstsche Vorstellung der spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen oft in Erörterungen über die Kräfte an der Oberfläche kolloidal in Elektrolyten verteilter Stoffe verflochten worden. Der von Leonor Michaelis (Zeitschr. f. Elektrochem. 14. p. 353. 1906) soeben unternommene Versuch einer quantitativen Behandlung ist in den zwei Hauptpunkten unrichtig. Erstens verstößt die Vorstellung, daß der Elektrolyt in Berührung mit festem Bodenkörper fortdauernd an beiden Ionen ungesättigt ist, so daß fortdauernd Ionen sich lösen und undissoziiertes ausfällt, gegen den zweiten Hauptsatz. Die drei Teilungskoeffizienten der beiden Ionen und des undissoziierten Salzes bestimmen Salzgehalt, Dissoziationsgrad und Kontaktpotential der gesättigten Lösung gegen den Bodenkörper ohne solchen Widerspruch. Zweitens sind irrtümlich die Beweglichkeiten, mit denen die Ionen unter der Wirkung der angelegten Spannung von der Grenze ins Innere der Lösung bzw. umgekehrt wandern, mit der relativen Masse vertauscht, in der sie durch die Grenze treten.

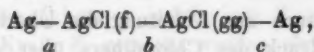
und

$$(1b) \quad E = -RT \ln c_{\text{Kat}} + \text{const.}_{\text{Kat}},$$

wo \ln den natürlichen Logarithmus, $c_{\text{An.}}$ und $c_{\text{Kat.}}$ die Konzentrationen des Anions und Kations und E das Kontaktpotential darstellt, welches in beiden Ausdrücken naturgemäß identisch ist, da beide gleichzeitig an derselben Stelle erfüllt sind. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Ionen dem Gasgesetzes ($p v = R T$) folgen, und daß nur isotherme Änderungen zugelassen werden. Ferner sind die Ionen einwertig angenommen. Ist eines oder beides mehrwertig, so tritt die Wertigkeitszahl als Nenner vor den Logarithmus. Beispielsweise ist die Kraft an der Berührungsstelle festen Chlorsilbers gegen seine gesättigte Lösung

$$(2) \quad E = RT \ln c_{\text{Cl}^-} - \text{const.}_b = -RT \ln c_{\text{Ag}^+} + \text{const.}_b.$$

Diese Ableitung der Ausdrücke (1) und (2) aus dem Nernstschen Satze von den spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen ist dem Einwand zugänglich, daß die Existenz dieser spezifischen Teilungskoeffizienten experimentell nicht sicher gestellt ist. Es wird deshalb ein anderer Ableitungsweg vorzuziehen sein, welcher nur gesicherte Voraussetzungen, nämlich den zweiten Hauptsatz und die Nernstsche Theorie der der elektromotorischen Kraft an der Einzelelektrode benutzt. Wir betrachten die Kette



indem wir den festen Zustand mit (f), den gesättigt gelösten mit (gg) kennzeichnen. Wir setzen voraus, was weiterhin noch experimentell gezeigt wird, daß Chlorsilber in festem Zustand elektrolytisch leitet. In dieser Kette bestehen drei Unstetigkeitsstellen, die durch die Buchstaben a , b und c gekennzeichnet sind. Diesen drei Unstetigkeitsstellen entsprechen die Potentialdifferenzen E_a , E_b , E_c . Wir beweisen zunächst, daß diese zusammen den Wert Null ergeben, also

$$(3) \quad E_a + E_b - E_c = 0.$$

Wenn dem nicht so wäre, so würde bei einer Verbindung der Silberelektroden ein Strom fließen und freie Energie geleistet werden, ohne daß eine freiwilligen Verlaufes fähige Verände-

rung in der Kette stattfindet. Eine einfache Überlegung ergibt, daß z. B. der Stromfluß, wenn er im Innern der Kette von rechts nach links mit positiver Richtung stattfindet, lediglich die Folge hat, daß pro 1 F an der Grenze der gesättigten Lösung bei c die Masse $(1 - m) g \cdot \text{Äq. AgCl}$ ($m = \text{Überföhrungszahl des Kations}$) entsteht und ausfällt, während sie an der anderen Grenze, nämlich bei b , verschwindet und entweder aus dem festen zusammenhängenden Chlorsilber oder aus Anteilen dieses Salzes, welche als Bodenkörper in der gesättigten Lösung anwesend zu denken sind, durch Nachlieferung ersetzt wird. Außerdem wird 1 $g \cdot \text{Äq. Silber}$ von der einen zur anderen Elektrode gebracht. Das Resultat besteht also lediglich in einer Ortsverschiebung festen Chlorsilbers und festen Silbers und kann nicht die Quelle freier Energie bilden. Diese Überlegung gilt auch, wenn die gesättigte Lösung des Chlorsilbers ein gleichioniges Salz enthält, wenn sie also z. B. eine gesättigte Lösung in 0,1 n. Chlorkalium oder in 0,1 n. Silbernitrat darstellt. Nur wird in diesem Falle, weil die Ionen des zugesetzten Salzes den Stromtransport in der Lösung vermitteln, die Masse von $(1 - m)$ bzw. von $m g \cdot \text{Äq. des zugesetzten Salzes}$ bei c bzw. b auftreten und bei b bzw. c verschwinden. Eine solche Entmischung einer homogenen Lösung aber geschieht weder freiwillig, noch erreicht sie bei reversiblen Ablauf und beliebig großem Volumen einen endlichen Wert.

Man kann auch zur Ableitung die Überlegung benutzen, daß der Dampfdruck des Chlorsilbers über dem zusammenhängenden festen Salz und über der gesättigten Lösung, in der sich Chlorsilber als Bodenkörper befindet, identisch ist.

Nun muß die Kraft, welche an der Beröhrungsstelle reinen festen Chlorsilbers mit reinem Silber sitzt, notwendig bei konstanter Temperatur so lange konstant bleiben, als wir nicht der Betrachtung fremde äußere Kräfte, etwa einen veränderlichen auf das Chlorsilber wirkenden Druck zulassen. Damit folgt

$$(4) \quad E_a = \text{const.}_a.$$

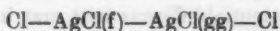
Aus der bekannten osmotischen Theorie von Nernst wissen wir aber, daß für die Kraft E_c die Beziehung gilt:

$$E_c = -RT \ln c_{Ag^+} + \text{const.}_c,$$

aus welcher in Verbindung mit (4) und (3) folgt:

$$E_b = -RT \ln Ag + \text{const.}$$

Ebenso könnten wir die andere Teilform von (1) bzw. (2) aus (3) mit Hilfe der Nernstschen Formel für die Potentialdifferenz an der Grenze einer Elektrode gegen den Elektrolyten ableiten, indem wir uns vorstellen, daß das Chlor in einer metallischen Modifikation zu Gebote stände, so daß wir es an Stelle des Silbers für die beiden Elektroden der Kette



benutzen könnten. Es würden dann dieselben Überlegungen gelten. Auch geht diese zweite Teilform

$$E_b = +RT \ln c_{Cl} - \text{const.}$$

aus der ersten dadurch hervor, daß wir den Satz von van't Hoff-Reicher benutzen

$$c_{Cl} \cdot c_{Ag} = K,$$

wo K das Löslichkeitsprodukt bedeutet und mit Hilfe dieses Ausdruckes die Konzentration der Silberionen durch K und durch die Konzentration der Chlorionen ausdrücken.

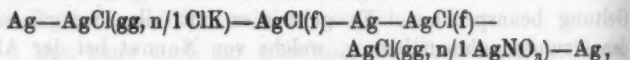
Es wird der besonderen Hervorhebung nicht bedürfen, daß alle diese Betrachtungen für isotherme Verhältnisse allein Geltung beanspruchen. Es geht dies mit aller Schärfe aus den Grundannahmen hervor, welche von Nernst bei der Ableitung für die Kraft E_b gemacht worden sind.

Die voranstehenden Überlegungen ziehen wir in die Form des folgenden Satzes zusammen: *Indem wir zwischen eine Metallelektrode und die gesättigte Lösung eines Salzes dieses Metalles eine Schicht desselben Salzes in fester elektrolytisch leitender Form bringen, spalten wir die Potentialdifferenz in zwei Teile, von denen der eine — isotherm konstante — an der Grenze des Metalles gegen den festen Elektrolyten, der andere — isotherm variable — an der Grenze des festen Elektrolyten gegen die gesättigte Lösung seinen Sitz hat.*

Es ist mir nicht bekannt, daß man die Kräfte an der Grenzstelle fester Salze und ihrer gesättigten Lösungen zum Gegenstand experimentellen Nachweises gemacht hätte. Solche Potentialdifferenzen treten nicht hervor, wenn wir Salz in

Lösung bringen oder durch Verdunsten abscheiden, weil das undissoziierte kräftefrei durch die Grenze fest/gesättigt gelöst verkehrt. Wir können dies auch dahin fassen, daß die Abscheidung äquivalenter Mengen Anionen und Kationen, die mit dem Auskristallisieren verbunden ist, gleichbedeutend damit ist, daß ein gleiches Quantum positiver und negativer Elektrizität die Grenze passiert, womit notwendig verknüpft ist, daß die elektrische Gesamtarbeitsleistung für den Durchgang durch die elektrostatische Doppelschicht Null wird. Diese Arbeitsleistung und mit ihr die Potentialdifferenz tritt erst in die Erscheinung, wenn entweder nur positiver oder nur negativer Strom durch die Grenze fest/gesättigt-gelöst geht, oder wenn die Doppelschicht beim Durchpressen gesättigter Lösung durch die poröse Masse des festen Salzes verschoben wird. Im letzteren Falle ist ein Strömungsstrom zu erwarten, bei welchem die zutretende Flüssigkeit das auf der Seite des Salzes und die ablaufende das auf der Seite der Lösung in der Doppelschicht bestehende Ladungsvorzeichen tragen wird.

Ich habe geglaubt, mich von dem Bestehen dieser Kräfte um der Folgerungen willen, die ich aus ihnen auf die festen Ketten ziehen wollte, überzeugen zu müssen und dazu die folgende Überlegung angestellt. Denke ich mir die folgende Kette

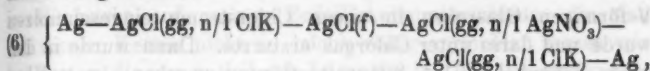


so muß diese Kette nach den vorgebrachten Überlegungen die Kraft Null haben und sie muß die Kraft Null behalten, wenn man das Silberstück in der Mitte entfernt, da die auf beiden Seiten desselben gegen die festen Chlorsilberschichten bestehenden Kräfte offenbar identisch sind. Folglich muß die Anordnung

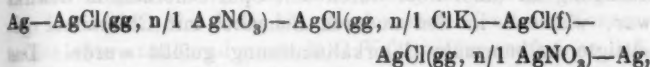
(5) $\text{Ag} - \text{AgCl}(\text{gg}, n/1 \text{ ClK}) - \text{AgCl}(\text{f}) - \text{AgCl}(\text{gg}, n/1 \text{ AgNO}_3) - \text{Ag}$ die Kraft Null haben, solange das mittlere Stück festen Chlorsilbers die beiden Lösungen trennt. Sobald aber diese trennende Schicht durchbrochen wird, muß die Kraft den wohlbekannten und von Null erheblich verschiedenen Wert der Konzentrationskette



annehmen. Andererseits müssen wir voraussehen, daß wir diesen Wert der Konzentrationskette ohne Durchbrechung der trennenden Chlorsilberschicht finden, wenn wir die folgende Anordnung wählen



oder

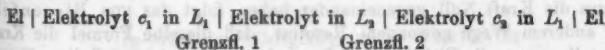


während eine Durchbrechung der festen Chlorsilberschicht in diesem Falle die Kraft Null ergeben wird. In allgemeiner Fassung lassen sich diese Überlegungen folgendermaßen geben: Zwei isotherme gesättigte Lösungen des Salzes MS im gleichen Lösungsmittel, deren Konzentration an M' und S' Ionen durch Zusatz gleichioniger Salze (MS_1 bzw. M_1S) ungleich gemacht ist, weisen an der Berührungsstelle nur die kleinen vom Beweglichkeitsunterschied der Ionen herrührenden Kräfte auf. Trennen wir aber diese beiden gesättigten Lösungen durch eine Schicht des elektrolytisch leitenden festen Salzes MS in wasserundurchlässiger Form, so nehmen sie dieselbe Potentialdifferenz

$$E = RT \ln \frac{c'_{M'}}{c''_{M'}} = RT \ln \frac{c'_{S'}}{c''_{S'}}$$

(bei mehrwertigen Ionen tritt die Wertigkeitszahl als Nenner vor den Logarithmus) an, als wenn wir sie durch eine Schicht des Metalls M oder durch eine Schicht des als Elektrodensubstanz gedachten Säurerestes S getrennt hätten.¹⁾

1) Es sei hier der Nernst-Riesenfeldschen Konzentrationsketten gedacht (Drudes Annalen 8. p. 606 1902), welche nach folgendem Schema gebaut sind:



Im Lösungsmittel L_2 stellt sich zufolge des Verteilungsgleichgewichts an beiden Grenzflächen eine ungleiche Salzkonzentration her. Denkt man sich die Endelektroden in diese Grenzschichten des Lösungsmittels L_2 getaucht, so daß sie sich ganz darin statt in L_1 befinden, so hat man eine gewöhnliche Konzentrationskette im Lösungsmittel L_2 vor sich, deren Kraft sich beim Werte n_2 der Überführungszahl in L_2 und bei den

Im Falle des Chlorsilbers ist es vergleichsweise leicht, zusammenhängende Schichten durch Schmelzen und Erstarren zu erhalten, welche so rißfrei sind, daß sie kein Wasser hindurchlassen. Es wurde z. B. so verfahren, daß Chlorsilber in einem V-förmigen Glasrohre in einem Chlorstrome eingeschmolzen wurde und darin unter Chlorgas erstarrte. Dann wurde in den einen Schenkel 0,01 n. Silbernitratlösung gegeben, in welcher Sättigung an Chlorsilber durch eine Spur Chlorkalium bewirkt war, während in den anderen Schenkel mit Chlorsilber gesättigte halbnormale Chlorkaliumlösung gefüllt wurde. Das Leitvermögen der Anordnung reichte aus, um mit Hilfe eingesenkter Silberdrähte schon bei gewöhnlicher Temperatur am Binantenelektrometer gut meßbare Effekte zu erhalten. Um zufällige Ungleichheiten zu beseitigen, wurde die Kette zunächst kurz geschlossen und dann längere Zeit beobachtet. Die Kraft betrug 0,01 Volt, war also praktisch gleich Null, wie es die im voranstehenden entwickelte Theorie verlangt.

Die beim Durchbruch der Chlorsilberschicht zu gewärtigende Kraft der gewöhnlichen Konzentrationskette von 0,44 Volt wurde andererseits mit großer Annäherung bei verschiedenen Versuchen unabsichtlich gefunden, wenn es zufällig nicht gelungen war, das Chlorsilber als zusammenhängende, das Rohr völlig

Werten π_1 und π_2 der Dampfdrucke des gelösten Elektrolyten links von Grenzfläche 1 und rechts von Grenzfläche 2 ohne weiteres gleich dem Riesenfeldschen Wert

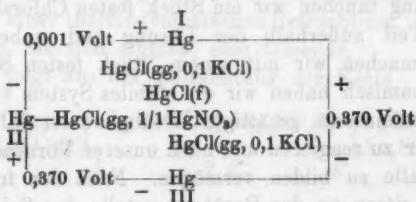
$$A = (1 - n_2) \frac{RT}{m} \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}$$

ergibt, wenn man bedenkt, daß beim Bestehen des Verteilungsgleichgewichts die Dampfdrucke des gelösten rechts und links von jeder der beiden Grenzflächen gleich sein müssen.

Mit Hilfe des Satzes, daß zwei gleiche Elektroden in zwei im Verteilungsgleichgewicht stehenden isothermen Lösungen eines und desselben Salzes die Kraft Null gegeneinander haben folgt das von Riesenfeld auf anderem Wege gewonnene Resultat, daß dieselbe Formel die Kraft darstellt, wenn die Elektroden in L_1 tauchen. Man sieht, daß diese Ketten von den oben im Texte behandelten prinzipiell verschieden sind, obgleich sie mit ihnen den Umstand gemeinsam haben, daß die beiden wässrigen Lösungen durch ein verschiedenes Medium getrennt sind. Denn sie beruhen auf der Gehaltsungleichheit der Grenzschichten des Zwischenmediums L_2 , während diese Ungleichheit bei den im Text beschriebenen Ketten nicht vorhanden ist.

erfüllende Masse zu erhalten. Auch davon habe ich mich überzeugt, daß, wenn bei einem Exemplare die Chlorsilberzwischen-schicht völlig rißfrei ausgefallen und deswegen die Kraft der Kette (5) der Erwartung gemäß gleich Null (bzw. in Rücksicht auf geringe Zufälligkeitsunterschiede, die sich bei diesen Ketten nicht so leicht völlig vermeiden lassen wie bei Ketten, die nur gutleitende Lösungen und Metalle verwenden, annähernd gleich Null) war, Zuschaltung von $\text{AgCl}(\text{gg}, n/1 \text{ ClK})$, also Herstellung der Kette (6), die erwartete Kraft der Konzentrationkette annähernd genau (0,41 Volt) wieder erscheinen ließ.

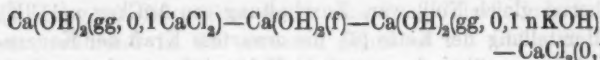
Bei anderen Salzen ist es nicht leicht, die zusammenhängenden rißfreien Schichten durch Schmelzen und Erstarrenlassen zu erhalten. Deshalb wurde z. B. für die Verwendung von Kalomel und von Kalkhydrat der Weg beschritten, daß Pastillen aus diesen Stoffen unter hohem Drucke gepreßt und diese Pastillen dann mit einem Gemisch von Vaseline und Paraffin getränkt wurden, wodurch sie wasserundurchlässig werden, ohne das Leitvermögen einzubüßen, welches sie zuvor durch Pressung erworben haben. Kittet man solch eine Kalomelpastille mit Paraffin an das Ende eines Glasrohres, welches man danach mit $\text{HgCl}(\text{gg}, 1/1 n \text{ HgNO}_3)$ füllt, und senkt man das Rohr in ein Gefäß, welches mit $\text{HgCl}(\text{gg}, 0,1 n \text{ KCl})$ gefüllt ist, so hat man eine Anordnung vor sich, die mit Hilfe zweier Quecksilberelektroden, ebenso wie die Kette (5) mit Hilfe zweier Silberelektroden, bei gewöhnlicher Temperatur gemessen werden kann. Vor der Messung muß man durch Ankratzen der Pastille (mit einem Stück Quarz) auf beiden Seiten dafür sorgen, daß sie eine benetzbare Oberfläche gegen die angrenzenden Flüssigkeitsschichten gewinnt. Folgende Messungen seien angeführt:



Diese Werte wurden mit Hilfe der aus dem vorstehenden Schema ersichtlichen Elektroden I, II, III wiederholt hinter-

einander ohne Veränderung der Kette gemessen. Die Kräfte zwischen II und III und zwischen I und III sollten theoretisch gleich, die Kraft zwischen I und II sollte Null sein. Wie man sieht, trifft dies mit einer Annäherung zu, welche wir im Hinblick auf die mit der Messung dieser Zellen verbundene experimentelle Schwierigkeit wohl als vorzüglich bezeichnen dürfen.

Als ein weiteres Beispiel sei die Anordnung genannt



Mit Hilfe zweier in die Endlösungen dieser Kombination gesenkten Dezinormalelektroden fand sich die Kraft von 0,054 Volt in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus den Konzentrationen der Kalkionen rechts und links von der Kalkpastille theoretisch berechenbaren Betrage.

Es sei noch angemerkt, daß sich durch vielfache Hintereinanderschaltung solcher Kombinationen aus Lösungen und festen Salzen mit nur zwei Endelektroden beliebig hohe Kräfte erreichen lassen müssen. Diese Folgerung tritt bei „festen“ Ketten im folgenden erneut auf, wo sie experimentell geprüft worden ist und deshalb ausführlicher geschildert wird.

Die Betrachtung der voranstehenden Ketten würde nicht in den Zusammenhang dieser Arbeit gehören, wenn sich nicht gerade an sie die Möglichkeit knüpfte, zu den Kräften theoretisch überzugehen, welche zwischen festen Elektrolyten ihren Sitz haben. Dabei wollen wir zunächst Löslichkeit im festen Zustand (Mischkristallbildung) für ausgeschlossen ansehen. Um den Übergang zu vollziehen, denken wir uns eine Lösung gesättigt an Silbersulfat und gleichzeitig an Silberchlorid. In diese Lösung tauchen wir ein Stück festen Chlorsilbers so ein, daß ein Teil außerhalb der Lösung und unbenetzt bleibt. Dasselbe machen wir mit einem Stück festen Silbersulfates. Thermodynamisch haben wir ein stabiles System vor uns, nämlich die gemeinsame gesättigte Lösung zweier Salze, die nicht miteinander zu reagieren und nach unserer Voraussetzung nicht Mischkristalle zu bilden vermögen. Nach den früheren Ausführungen sitzen an der Berührungsstelle der Salze gegen die gesättigte Lösung die Kräfte

$$E_s = -RT \ln C_{\text{Ag}} + \text{const.}$$

bzw.

$$E_b = -RT \ln C_{Ag} + \text{const.}_b,$$

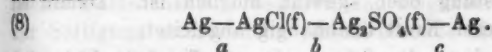
so daß ihre Differenz beträgt

$$E_b - E_{b'} = \text{const.}_b - \text{const.}_{b'}.$$

Wir denken uns nun die herausragenden Enden der beiden Salzstücke miteinander in Berührung gebracht, was ohne endlichen Arbeitsaufwand möglich ist. Gibt man zu, daß dadurch das thermodynamische Gleichgewicht nicht gestört wird, so folgt alsbald, daß an der Berührungsstelle der beiden festen Salze eine Kraft auftreten muß, welche der Differenz $E_b - E_{b'}$ entgegengesetzt gleich ist. Denn anderenfalls würde durch die Berührung Stromfluß auftreten, und es könnte Arbeit gewonnen werden. Wir erhalten also, indem wir diese an der Grenze der beiden festen Salze bestehende Kraft mit E_{ff} bezeichnen

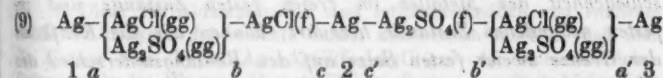
$$(7) \quad E_{ff} = E_b - E_{b'}.$$

Diese Folgerung können wir prüfen, indem wir die feste Kette aufbauen



Für diese Kette läßt sich mit Hilfe der früheren Überlegungen, wie alsbald näher gezeigt wird, beweisen, daß die Differenz der Kräfte, welche an den beiden Stellen a und c ihren Sitz haben, dem Werte $E_b - E_{b'}$ in (7) gleich sein muß und mit Hilfe von (7) ergibt sich daraus, daß die Kette (8) den Wert Null der elektromotorischen Kraft besitzt. Derselbe Schluß ergibt sich aber auch unabhängig von den bisher vorgebrachten Überlegungen aus einer thermodynamischen Betrachtung. Die beiden Überlegungen, die sich stützen, sind folgende.

Erstens folgt aus der Betrachtung der Kette



an der Hand früherer Ausführungen, daß zwischen den Silberstücken 1 und 2 ebenso wie zwischen den Silberstücken 2 und 3 und somit zwischen 1 und 3 die Kraft Null ist. Sodann

leuchtet unmittelbar ein, daß die Kräfte bei a und a' identisch sind und sich wegheben. Mithin ist die Kraftdifferenz an den Stellen b und b' entgegengesetzt gleich der Kraftdifferenz an den Stellen c und c' . Die Kraftdifferenz an den Stellen c und c' ist aber identisch mit derjenigen, welche in der Kette (8) an den Stellen a und c sitzt, für welche wir damit den Wert $E_b - E_{b'}$ gewinnen. Damit aber erhalten wir aus (7) den Wert Null für die Gesamtkraft der Kette (8). Diese Überlegung besagt, daß in der Kette (9) die Gesamtkraft den Wert Null behält, wenn wir das Silberstück 2 entfernen, und die festen Salze in unmittelbare Berührung setzen, indem an der dadurch neu geschaffenen Berührungsstelle dieselbe Kraft sitzt, welche zuvor, verteilt auf die beiden Seiten des Silberbleches, das die Salze trennte, in der Kette vorhanden war.

Andererseits überlegen wir, daß beim Stromflusse durch die Kette (8) weder die Menge des Chlorsilbers, noch die Menge des Silbersulfates sich zu ändern vermag, sondern daß in ihr lediglich eine Übertragung des Metalles vom einen zum anderen Pol stattfinden kann, welche als reine Ortsverschiebung ohne Arbeitsleistung oder -gewinn möglich ist. Damit ist der Nullwert dieser Kraft unabhängig abgeleitet.

Wir haben damit das Spannungsgesetz für feste Elektrolyte bewiesen.

Die Zusammenfassung dieser Überlegungen führt zu dem Schlusse, daß an der Berührungsstelle zweier fester elektrolytisch leitender Salze desselben Metalles, welche bei der Auflösung dasselbe Kation geben, eine elektromotorische Kraft sitzt, die der Differenz der Kräfte gleich ist, welche festes Metall gegen diese seine beiden Verbindungen bei derselben Temperatur aufweist. *Insofern die Kraft, welche an der Berührungsstelle festen Metalles gegen ein festes elektrolytisch leitendes Salz dieses Metalles sitzt, von der chemischen Verschiedenheit des Metalles im freien festen Zustande und im festen gebundenen Zustande herrührt, können wir die Kraft an der Grenze zweier festen Salze auf den Bindungsunterschied des Metalles an dem einen und anderen Säurerest (Unterschied der Affinität) zurückführen.*

Es wurde früher ausgeführt, daß die Kraft an der Grenzstelle der gesättigten Lösung gegen das Salz die Auffassung

des festen Salzes im Falle des Chlorsilbers als Silberelektrode oder als Chlorelektrode erlaubte. Die voranstehenden Schlüsse wurden mit Hilfe der Auffassung als Silberelektrode abgeleitet. Benutzen wir die Auffassung als Chlorelektrode, so gewinnen wir hinsichtlich zweier elektrolytisch leitender Salze mit demselben Säurerest, die bei der Auflösung dasselbe Anion liefern, dasselbe Resultat. Wir schließen, daß an ihrer Berührungsstelle eine elektromotorische Kraft sitzt, welche vom Bindungsunterschied des Säurerestes an das eine oder andere Metall herührt, und der Differenz der Kräfte gleich ist, welche der als Elektrodensubstanz gedachte Säurerest gegen das eine und andere feste Salz betätigen würde.

Wir haben bisher Löslichkeit im festen Zustande, also Mischkristallbildung, ausgeschlossen. Die Thermodynamik fordert nun, daß alle Stoffe ineinander mindestens unendlich wenig löslich sind. Denken wir, daß die beiden Salze nur praktisch ineinander unlöslich sind, so erscheint die feste Kette (8) in einem neuen Lichte. Wenn nämlich $\text{AgCl}(f)$ jene verschwindende Menge $\text{Ag}_2\text{SO}_4(f)$ enthält, welche Sättigung bei praktischer Unlöslichkeit herbeiführt, und umgekehrt $\text{Ag}_2\text{SO}_4(f)$ jene zur Sättigung erforderliche verschwindende Menge $\text{AgCl}(f)$, so folgt alsbald, daß der Gesamtdampfdruck und die Partialdampfdrucke von $\text{AgCl}(f)$ und $\text{Ag}_2\text{SO}_4(f)$ sowohl über der einen als über der anderen Salzmasse gleich sind.¹⁾ Dies ist offenbar derselbe thermodynamische Schluß, mit dem wir folgern, daß für Äther gesättigt an Wasser, in Berührung mit Wasser gesättigt an Äther, der Gesamtdruck und die Partialdrucke identisch sind. Aus der Gleichheit der Drucke folgt der Nullwert der Kraft der Kette (8). Aber es folgt daraus nicht die Gleichheit der Kräfte an den beiden Stellen *a* und *c* in dieser Kette. Für den Grenzfall unendlich kleiner gegenseitiger

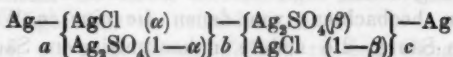
1) Diese Partialdampfdrucke sind selbstverständlich von endlicher Größe zu denken. Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß man für Ketten vom Typus $\text{Ag}-\text{AgCl}(f)-\text{AgCl}(gg)-\text{Ag}$ einen endlichen Dampfdruck des Wassers über $\text{AgCl}(f)$ und eine unendlich kleine Löslichkeit von Wasser in $\text{AgCl}(f)$ anzunehmen befugt ist, womit die Möglichkeit entfällt, gegen die zuvor vorgebrachten Ableitungen etwa die Abegg-Johnson'schen Resultate (Zeitschr. f. physik. Chem. 61. p. 455. 1908) geltend zu machen.

Löslichkeit folgt im Gegenteil, daß die Kräfte bei a und c und folglich bei b ebenso groß sind wie bei Unmischbarkeit, da ein unendlich kleiner Zusatz von AgCl zum Ag_2SO_4 und umgekehrt keine endliche Veränderung des endlichen Kraftunterschiedes bewirken kann. Um zu endlichen Löslichkeiten überzugehen, denken wir die beiden Salze AgCl und Ag_2SO_4 in festem Zustande so dissoziiert, daß die an den Grenzen a und c sitzenden Kräfte nach der Nernstschen Formel durch die Konzentrationen der Silberionen in den beiden Salzen und die Lösungstension des Silbers ausgedrückt werden. Ob diese Dissoziation wirklich besteht, oder ob nur eine entsprechende Dissoziationsfähigkeit vorliegt, ist unerheblich. Doch gewinnt die Darstellung an Einfachheit, wenn wir wirkliches Bestehen der Dissoziation annehmen. Eine solche Dissoziation kann dann durch den Zutritt des anderen Salzes in fester Lösung nur unter der Bedingung merklich modifiziert werden, daß die Silberionen, welche dem als fester Lösungsbestandteil zutretenden Salze entstammen, einen merklichen Bruchteil der vorhandenen bilden, so daß die Anzahl der Ionen sich durch Massenwirkung erheblich ändert. So lange die gegenseitige Löslichkeit unter dieser endlichen Grenze bleibt, kann die Kraft an den Elektroden bei a und c sich nicht erheblich dadurch ändern, daß wir AgCl gesättigt an Ag_2SO_4 und Ag_2SO_4 gesättigt an AgCl verwenden. Sie kann also, wenn sie bei Verwendung reiner Stoffe merklich verschieden war, nicht gleich werden und folglich kann die Kraft bei b dadurch nicht verschwinden.

Wir bezeichnen den Zusammensetzungsunterschied von AgCl gesättigt an Ag_2SO_4 und von Ag_2SO_4 gesättigt an AgCl als Mischungslücke. Denken wir die Mischungslücke isotherm immer kleiner und kleiner werdend und stets an der einen Silberelektrode bei a in der festen Kette (8) die gesättigte feste Lösung von AgCl in Ag_2SO_4 und an der andern bei c die gesättigte feste Lösung von Ag_2SO_4 in AgCl , so müssen notwendig die Kräfte bei a und bei c gleich werden, wenn die Mischungslücke und damit der Unterschied zwischen den beiden Elektrodenystemen verschwindet. Gleichzeitig wird dann die Kraft bei b Null.

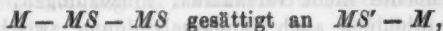
Wir gewinnen damit die Vorstellung der elektromotorischen

Bedeutung der Mischungslücke, die wir noch durch folgende Betrachtung verdeutlichen. Wir denken uns eine Kette

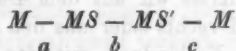


in der alle Stoffe fest sind und die beiden Salzsichten je eine einheitliche Phase (Mischkristall) bilden, deren Zusammensetzung durch die Verhältnisse α und $1-\alpha$ bzw. β und $1-\beta$ definiert ist. Wir nehmen zunächst an, daß die Mischungsreihe lückenlos ist, dann haben wir eine Helmholtz-Nernst'sche Kette, deren Kraft wir aus dem Dampfdruckunterschied der Salze links und rechts oder aus den osmotischen Drucken der Silberionen in Verbindung mit den Überföhrungszahlen berechnen können. Wir nehmen jetzt statt dessen an, daß die beiden Salzsysteme die Zusammensetzung der Grenzgemische darstellen, welche an den beiden Seiten der endlichen Mischungslücke stehen. Dann sind die Partialdampfdrucke über ihnen gleich und die Gesamtkraft der Kette Null. Dieser Nullwert wird aber nicht durch Gleichheit der Kräfte bei a und c und den Nullwert bei b , sondern dadurch zustandekommen, daß die Kraft bei b der Differenz der Kräfte bei a und c entgegengesetzt gleich ist. Denke ich mir die Mischungslücke isotherm veränderlich, so wird die Kraft bei b als Funktion dieser Veränderung darzustellen sein. Ich habe aber bisher keine Überlegung gefunden, welche eine sichere Angabe des Ganges dieser Funktion erlaubte.

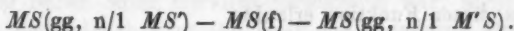
Bei der voranstehenden Überlegung ist angenommen, daß innerhalb der einzelnen festen Phasen keine Unterschiede der Konzentration vorhanden sind. Diese Voraussetzung wird im allgemeinen nicht erfüllt sein, wenn wir zwei feste Elektrolyte, die Mischkristalle bilden können, miteinander in Gestalt der reinen Verbindungen in Kontakt bringen, denn in diesem Falle wird sich alsbald an der Beröhrungsfläche gegenseitige Sättigung einstellen, während die im festen Zustande besonders große Trägheit der Diffusion eine entsprechende Veränderung der tieferen Schichten nicht rasch zustande kommen lassen wird. Denken wir uns ein festes Salz MS , in welchem ein anderes MS' löslich ist, in der folgenden Anordnung als Elektrolyt benutzt



so werden zwischen den Elektroden Kräfte auftreten, welche ganz analog denen sind, die wir zwischen zwei Wasserstoffelektroden beobachten, von denen die eine in Wasser oder verdünnte Säure, die andere in konzentriertere Säure taucht. Diese Kräfte werden aus den Dampfdrucken und den Überführungszahlen, sofern diese Größen experimentell zugänglich sind, berechnet werden können. Für die im Fortgang dieser Mitteilung behandelten Ketten besitzen diese Kräfte nur die Bedeutung sekundärer Störungen. Sie werden mit sich bringen, daß in der Anordnung



die Gesamtkraft nicht genau Null ist, sofern die in reiner Form verwendeten Stoffe MS und MS' sich an der Berührungsfläche gegenseitig lösen, da dann E_b nicht gleich sondern $\geq E_a - E_c$ sein wird. Entsprechende Verhältnisse werden bei den im folgenden beschriebenen Ketten mit mindestens vier festen Salzen an jeder Berührungsstelle zweier Salze denkbar sein. Die Beobachtung, welche im allgemeinen gute Annäherung an die Thomsonsche Regel ergibt, läßt schließen, daß die Mischkristallbildung an den Grenzflächen im allgemeinen eine untergeordnete Rolle spielt. Übrigens sind diese Überlegungen mit geringer Modifikation auch für die Ketten zu beachten, deren wesentlicher Teil die Anordnung ist



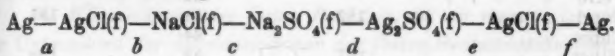
Indem $MS(f)$ etwa mit MS' oder mit MS auf der einen und mit $M'S$ auf der anderen Seite Mischkristalle bildet, kommt eine Verschiedenheit innerhalb der Phase $MS(f)$ zustande. Es lagern sich dann über die zuvor bei der Besprechung dieser Ketten dargelegten Kräfte die Nernst-Riesenfeldschen Kräfte über, die wir anmerkwungsweise erwähnt haben. Die mitgeteilten Beispiele lassen erkennen, daß wir auch hier im allgemeinen von dieser Verwicklung werden absehen dürfen.

Da die Löslichkeit Temperaturfunktion ist, so werden, wie noch angemerkt sei, diese sekundären Einflüsse bei verschiedenen Temperaturen ungleich ausgebildet sein.

Ich möchte nicht versäumen, hinzuzufügen, daß außer Mischkristallbildung auch Doppelsalzbildung zwischen Salzen

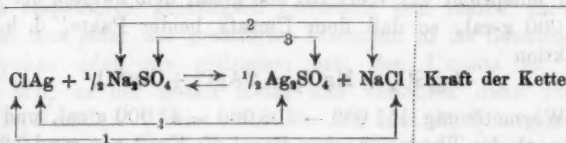
möglich und oft genug beobachtet ist. In diesem Falle bildet das Doppelsalz ein neues selbständiges Individuum, welches als selbständiges Salz zu behandeln ist.

Kehren wir nach diesem Exkurs zu dem Gange unserer früheren Überlegung zurück, so erkennen wir, daß wir die Möglichkeit gewonnen haben, Ketten aus festen Salzen aufzubauen, in denen sich die freie Energie chemischer Reaktionen *ohne Mitwirkung an den Elektroden sitzender Kräfte* betätigt. Ein Beispiel einer solchen Anordnung liefert die Zusammenstellung



Die an den Stellen *a* und *f* lokalisierten Kräfte heben sich offenbar hinweg. Hinsichtlich der vier anderen Kräfte erhalten wir durch Einzeldarstellung und Zusammenfassung folgendes Resultat:

Vorgang	Kraft
1. $\text{Cl}_{\text{geb. an Ag}} \rightleftharpoons \text{Cl}_{\text{geb. an Na}}$	E_b
2. $\text{Na}_{\text{geb. an Cl}} \rightleftharpoons \text{Na}_{\text{geb. an SO}_4}$	E_c
3. $\text{SO}_{4\text{geb. an Na}} \rightleftharpoons \text{SO}_{4\text{geb. an Ag}}$	E_d
4. $\text{Ag}_{\text{geb. an SO}_4} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{geb. an Cl}}$	E_e



Greifen wir nun hier auf den Satz zurück, daß beim Umsatz fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen Wärme und Arbeit nicht weit abweichen, so gelangen wir zu dem Schlusse, daß die Kraft solcher Ketten sich mit Annäherung aus der Thomsonschen Regel wird berechnen lassen. Setzen wir diesen Zusammenhang zunächst voraus, so können wir die Auswahl passender Kombinationen von Metallsalzen auf Grund einer Tabelle der Wärmetönungen leicht treffen. Eine solche Tabelle für die Sulfate und Chloride ist im folgenden nach der Zusammenstellung bei Landolt-Börnstein-Meyerhoffer gegeben:

Für 2 Äquiv.	Sulfat in Cal	Chlorid in Cal	Differenz in Cal
Lithium	334	188	146
Natrium	323	195	138
Kalium	344	211	133
Calcium	318	169	149
Strontium	330	184	146
Barium	340	196	144
Magnesium	302	151	151
Zink	230	97	133
Cadmium	222	93	129
Mangan	250	112	138
Ferro		82	
Cupri	182	51	131
Cupro		64	
Silber	167	59	108
Mercurio	175	62	113
Mercuri	165	53	112
Thallo	221	89	132
Blei	216	82	134

Greifen wir irgend zwei Paare aus dieser Tabelle heraus, so gibt uns der Unterschied der in der letzten Kolumne angeführten Zahlen die Wärmetönung der zwischen diesen beiden Salzpaaren ablaufenden Reaktion. Den größten Wert erhalten wir, wenn wir das Paar Magnesiumsulfat/Magnesiumchlorid mit dem Paare Silbersulfat/Silberchlorid kombinieren. Dem ersten Paar entspricht der Wert 151 000 g-cal, dem zweiten der Wert 108 000 g-cal, so daß dem Umsatz beider Paare, d. h. der Reaktion



die Wärmetönung $151\,000 - 108\,000 = 43\,000$ g-cal, und folglich nach der Thomsonschen Regel die Kraft von rund 0,9 Volt entspricht. Bei den meisten Kombinationen ist die Kraft, wie man an der Hand der Tabelle durch leichte Rechnung feststellt, recht klein und diejenigen Salze, welche die erheblichen Kräfte geben, sind wegen ihrer chemischen Eigenschaften vielfach unbequem zu behandeln.

Statt von den Bildungswärmen können wir auch von den Lösungswärmen ausgehen, indem wir erwägen, daß in unendlich verdünnter und darum völlig dissoziierter Lösung die Systeme $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ und $2\text{AgCl} + \text{MgSO}_4$ völlig identisch sind, indem sie sich aus denselben freien Ionen Ag^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- zusammensetzen. Die Wärmetönung der festen

Reaktion muß also gleich sein der Wärme, welche man erhält, wenn man die Lösungswärmen von Ag_2SO_4 und von MgCl_2 zu den Fällungswärmen von 2AgCl und von MgSO_4 addiert. Die entsprechenden Werte sind nach der Literatur

Ag_2SO_4	- 4,5	} Lösungswärmen
MgCl_2	+ 35,9	
2AgCl	+ 31,8	} Fällungswärmen, d. h. negativ
MgSO_4	- 20	
	43,2 cal	genommene Lösungswärmen

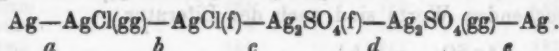
Die Wärmetönung der festen Reaktion, die wir messen, ist also der Unterschied der Lösungswärmen der festen Reaktionsteilnehmer.

Es ist auch möglich aus den Lösungsverhältnissen die Kräfte der in Rede stehenden festen Ketten zu berechnen. Denken wir uns eine äußerst verdünnte Lösung (Grenzlösung), welche die vier freien (einwertigen) Ionen $M' - M_1' - S' - S_1'$, in gleicher Konzentration enthält, während die undissoziierten Anteile der vier Salze $MS - MS_1 - M_1S - M_1S_1$ wegen der praktisch vollständigen Dissoziation vernachlässigt werden können, so vermögen wir auf zwei isotherm reversibeln Wegen von dem festen Salzpaar $MS + M_1S_1$ zu dieser Grenzlösung überzugehen. Entweder lösen wir je 1 Mol. MS und M_1S_1 in ihren respektiven gesättigten Lösungen und lassen dann je 1 Mol. aus jeder der gesättigten Lösungen in die Grenzlösung übergehen oder wir vollziehen erst den Umsatz zu M_1S und MS_1 in der festen Kette und verfahren dann ebenso mit M_1S und MS_1 wie zuvor für MS und M_1S_1 angegeben. Damit ergibt sich die freie Energie der festen Kette gleich dem Ausdrucke $A_{MS} + A_{M_1S_1} - A_{MS_1} - A_{M_1S}$, wo A die osmotische Arbeit bedeutet, die wir aus der reversibeln Übertragung des als Index beigesetzten Moles in die Grenzlösung isotherm gewinnen. Gehorchen die Ionen dem Gasgesetz ($p = RT$) und sind α' , α'' , α''' , α'''' die Dissoziationsgrade der gesättigten Lösungen. so betragen jene Arbeiten

$$A_{MS} + A_{M_1S_1} - A_{MS_1} - A_{M_1S} = 2RT \ln \frac{\alpha' C_{MS} \cdot \alpha'' C_{M_1S_1}}{\alpha''' C_{M_1S} \cdot \alpha'''' C_{MS_1}}.$$

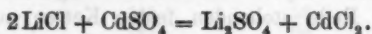
Dabei ist C_{MS} die Konzentration der gesättigten Lösung an dem Salz MS .

Auch die Kraft an der Berührungstelle zweier fester Elektrolyte MS und MS' ist osmotisch darstellbar, wie am Beispiel der folgenden Kette gezeigt sei:



Wir setzen zur gesättigten Chlorsilberlösung solange Chloride oder Silbersalze, bis die Kraft bei b verschwindet. Ebenso setzen wir zur gesättigten Silbersulfatlösung solange Sulfate oder Silbersalze, bis die Kraft bei d verschwindet. Dann ist die Kraft bei c gleich der Differenz der Kräfte bei a und e . Diese Differenz aber ist nach der Nernstschen Theorie der Einzelpotentiale ohne weiteres osmotisch auszudrücken.

Es wurde zunächst untersucht:

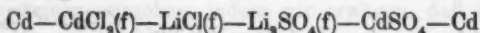


Für diese Anordnung finden wir aus der Tabelle den Wert der Wärmetönung $146\,000 - 129\,000 = 17\,000$ g-cal, entsprechend 0,37 Volt nach der Thomsonschen Regel. Ferner wurde studiert



Für diese Anordnung folgt aus der Tabelle der Wert der Wärmetönung zu 25 000 g-cal, entsprechend 0,54 Volt. Der wesentliche Unterschied beider Ketten ist darin zu sehen, daß die erste im Gegensatz zur zweiten kein edles Metall aufweist. Indem beide die Theorie bestätigen, zeigen sie, daß ein Einwand nicht in Betracht kommt, den man gegen die mit Silbersalzen gebildete Anordnung erheben könnte. Man könnte nämlich annehmen, daß die Silbersalze von Spuren reduzierten Metalles durchsetzt seien, und daß diese bis an die Grenze der Nachbarsalze im Silbersalz vordringenden Metallpartikeln auf eine freilich nicht ganz klare Art das Zustandekommen der Kräfte bedingen.

Die Beobachtungen an der Cadmiumsalzkette wurden mit der Anordnung



ausgeführt. Cadmium wurde aus käuflichem reinen Metall zu Platten gepreßt. Die vier anderen Salze wurden in Pulverform als reinste Handelspräparate verwandt, und zwar Lithiumchlorid,

nachdem es im Chlorwasserstoffstrom geschmolzen, im Exsiccator erkaltet und dann ganz rasch gepulvert war. Die Pulverschichten wurden in einer starken Pastillenpresse aufeinander gepreßt, dann das ganze System zwischen einem Quarzstück und einem Messingstück mit Messingschrauben zusammengeklemt. Das Messingstück samt den Schrauben und dem daran anliegenden Pol der Zelle wurde geerdet. Der andere isolierte Pol wurde an ein Binantenelektrometer nach Dolezalek gelegt, dessen Ausschlag mittels des Cadmiumnormalelementes geeicht war, und nach jeder Messung gleich der Nullage kontrolliert wurde.

Die Anordnung wurde in Luftbäder gesenkt, von denen das eine 125° C., das andere 235° C. zeigte. Der von der Zeit unabhängige Ausschlag entsprach

bei 125° C.	0,42 Volt,
„ 235° C.	0,41 „

Der berechnete Wert von 0,37 Volt, welcher der Thomson'schen Regel entspricht, wurde bereits früher erwähnt.

Nach der Benutzung wurde die Zelle geöffnet. Die Salze waren durchaus weiß. Das Cadmiummetall hatte sich offenbar unter der Wirkung des Luftsauerstoffes stellenweise mit einer gelben Oxydhaut bedeckt, die aber auf der dem Salz zugewandten Seite des Metalles gering war, und nur spurenweise in die unmittelbar anliegenden Cadmiumsalzschichten hineingriff.

Mit der Silberzelle wurden zahlreiche Messungen gemacht. Die Salze wurden sowohl als gepreßte Pulver als auch in Form von aufeinander geschmolzenen Stücken verwandt. Das besonders leicht reduzierbare Chlorsilber wurde bei einer Anzahl von Versuchen im Chlorstrom zu vor geschmolzen.

Das Temperaturbereich, welches studiert wurde, reichte von 100° C. bis zum Siedepunkte des Schwefels. Bei der hohen Temperatur des siedenden Schwefels, bei welcher Chlorsilber seinem Schmelzpunkt sehr nahe ist, war die Kraft 0,56 bis 0,58 Volt. Eine so hoch erhitzte Kette zeigte beim Abkühlen erhebliche Abnahme der Kraft, z. B. auf 0,53 Volt bei 239°. In der Nähe von 230° wurde die Kraft bei verschiedenen Exemplaren der Zelle zwischen 0,52 und 0,54 Volt beobachtet. Der Temperaturkoeffizient erwies sich bei den verschiedenen Exemplaren etwas verschieden, aber stets klein, außer in dem

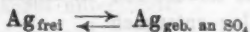
Erweichungsgebiet des Chlorsilbers, was schon Tolloczko und ich früher als möglich bezeichnet hatten.

Die Kraft war, wie die entwickelte Theorie verlangt, nicht verschieden bei

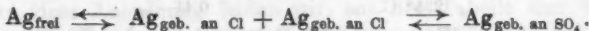
(+)Ag—AgCl(f)—Ag₂SO₄(f)—Na₂SO₄(f)—NaCl(f)—AgCl(f)—Ag(—)
(gef. 0,52 Volt bei 250° C. und 0,52₆ Volt bei 310° C.) und
bei der einfacheren und darum meist benutzten Anordnung

(+)Ag—Ag₂SO₄(f)—Na₂SO₄(f)—NaCl(f)—AgCl(f)—Ag(—)

entsprechend dem Umstande, daß der in der Kette stattfindende Umsatz in beiden Fällen der gleiche ist. Dieser Schluß läßt sich auch damit begründen, daß nach der voranstehenden Theorie die Kraft

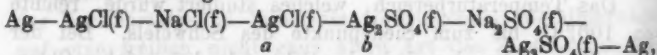


gleich ist der Summe der Kräfte

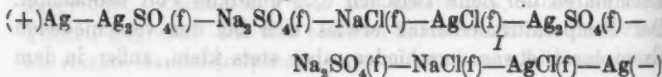


Der Umstand, daß die Kräfte dieser Ketten nicht an den Elektroden, sondern an der Berührungsstelle der festen Salze ihren Sitz haben, erlaubt uns ohne Änderung der Elektroden lediglich durch andere Anordnung und Zahl der Salzsichten, die sich zwischen ihnen befinden, die Kraft zu Null zu machen oder ins beliebige zu steigern. Hierin kommt die besondere Natur dieser Ketten sehr klar zum Ausdruck. Denn bei Ketten, bei welchen die Kräfte an den Berührungsstellen der Elektroden mit dem Elektroyten ihren Sitz haben, kann man die Kraft nicht verdoppeln, ohne die Anzahl dieser Berührungsstellen zu verdoppeln, was mit der Vermehrung der Anzahl der Elektroden auf das Doppelte für jede Verdoppelung der Kraft gleichbedeutend ist.

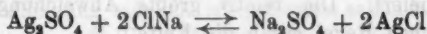
Die Anordnung



welche sich durch Einschlebung des Salzpaars *a, b* von der Kette unterscheidet, über deren Messung früher berichtet wurde, lieferte Kräfte von weniger als 0,01 Volt, sowohl bei 220° C. als bei 275° C. und bei 342° C. Auf der anderen Seite ergab die Anordnung

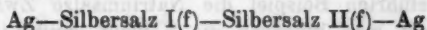


bei 310° C. 1,07 Volt. Wir erkennen alsbald, daß diese letzte Kette durch Einschub einer Silberplatte an der Stelle I in ein System zweier mit Hilfe metallischer Elektroden hintereinander geschalteter Ketten übergehen würde, in deren jeder der Umsatz

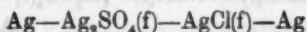


beim Durchgange von 2 F sich verwirklichte. Die Weglassung der Silberplatte läßt, wie man leicht erkennt, die Tatsache bestehen, daß sich beim Durchgang von 2 F der eben formulierte chemische Umsatz zweimal vollzieht, so daß im ganzen 2 Mole Silbersulfat und 4 Mole Kochsalz sich umsetzen. Die Weglassung der Silberplatte an der Stelle I läßt also den Vorgang und die aus ihm erfließende Kraft unberührt und demgemäß haben wir das Doppelte der Kraft, die wir an der einfachen Zelle konstatiert haben. Was aber die Anordnung anlangt, welche unmittelbar zuvor besprochen wurde, und bei welcher sich die Kraft kleiner als 0,01 Volt ergab, so lehrt eine einfache Betrachtung, daß die an den Berührungsstellen lokalisierten Kräfte sich paarweise fortheben, und daß der Umsatz in dieser Anordnung beim Stromfluß Null ist, womit der Nullwert der Gesamtkraft seine Erklärung findet.

Der Nullwert der Kraft in der Anordnung

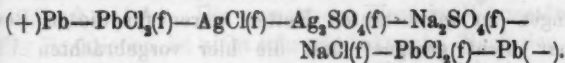


ist bereits in einem Falle von Katayama¹⁾ konstatiert worden. Ich füge einen anderen Fall bei, welcher in der Anordnung



gegeben ist. Diese Kette gab zwischen 200 und 400° die Kraft Null.

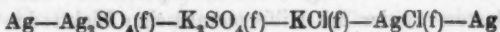
Es ist leicht zu sehen, daß man mit diesen Ketten die mannigfaltigsten Anordnungen ausführen kann. Beispielsweise kann man den Umsatz der Silber- und der Natriumsalze ohne alle Silberelektroden realisieren, z. B. in der Kette



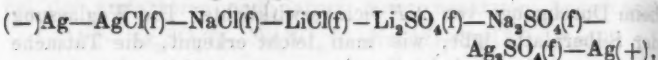
Die Kette ergab die Kraft 0,49 Volt bei 210° C. und 0,495 Volt

1) M. Katayama, Zeitschr. f. physik. Chem. 61. p. 566. 1908.

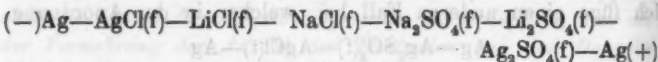
bei 310° C. Andererseits wurde mit Kalisalzen statt mit Natronsalzen und Silberelektroden, also in der Anordnung



0,49 bei 288° Volt gefunden, während die Thomsonsche Regel 0,54 Volt liefert. Die relativ größte Abweichung von der Thomsonschen Regel ergab die Kette



für welche bei 200—310° 0,695 Volt gemessen wurde, während die Reaktion $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{LiCl} = \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{AgCl}$ 0,82 Volt nach der Thomsonschen Regel voraussehen läßt. Allgemein ist bei diesen Anordnungen zu beobachten, daß die Kraft an der Berührungsstelle zweier Salze, die weder den Säurerest noch das Metall (Anion bzw. Kation) gemeinsam haben, theoretisch unbestimmt ist, während andererseits solche Salze, welche denselben Bestandteil, d. h. den Säurerest (Anion) oder das Metall (Kation) mit beiden Nachbarsalzen teilen, auf den Umsatz beim Stromfluß durch die Kette ohne Einfluß sind und die Kraft der Kette nicht beeinflussen, sofern sie nicht durch Einwirkung auf die Nachbarsalze (Doppelsalz- oder Mischkristallbildung) störende Nebenerscheinungen bewirken (Zwischenelektrolyte). So sind im letztangeführten Beispiel die Natriumsalze Zwischenelektrolyte. Stellt man hingegen die Natrium- und Lithiumsalze um, so werden letztere Zwischenelektrolyte und die Kette

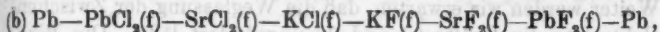
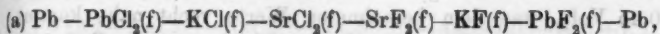


zeigt wieder zwischen 210° und 270° 0,52 Volt bis 0,53 Volt, gleich als wenn die Lithiumsalze in ihr fehlten.

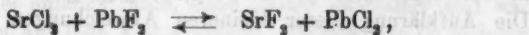
Negbauer (l. c.) hat geglaubt, auf Grund von Messungen an inkonstanten Ketten eine Wiedemannsche Anschauung bestätigen zu können, nach der alle diese festen Ketten die Wärmetönung und die Kraft Null haben sollten. Die Beobachtungen an inkonstanten Ketten waren für diesen Beweis offenbar nicht geeignet und die hier vorgebrachten Überlegungen und Resultate machen ein näheres Eingehen auf die Negbaurschen Ausführungen entbehrlich. Ein Negbaursches Resultat, welches derselbe als besonders sicher bezeichnet, hat

mich längere Zeit bedenklich gemacht. Negbaur berichtet nämlich, daß er in zwei Fällen durch Einschlebung eines am Umsatz unbeteiligten Salzes in eine feste Daniellsche Kette eine Kraftänderung von erheblichem Betrage erhalten hat. Indessen sind beide Fälle so gewählt, daß Doppelsalz- und Mischkristallbildung möglich ist und somit sekundäre Ursachen das quantitativ auffallende Resultat verschuldet haben mögen.

Als Bestätigung der Zwischenelektrolytregel und zugleich als Erläuterung sekundärer Störungen, welche auftreten können, erscheint noch eine Gruppe von Messungen von Interesse, die zudem durch den Umstand bemerkenswert ist, daß sie zeigt, wie bei ungeänderten Elektroden durch Änderung der Reihenfolge der Elektrolyte das Vorzeichen der Kraft umgekehrt werden kann. Betrachten wir die beiden Ketten



so erkennen wir, daß sie hinsichtlich der Enden identisch sind und sich nur dadurch unterscheiden, daß sie dieselben festen Elektrolyte in der Mitte in anderer Reihenfolge enthalten. Durch die veränderte Reihenfolge aber wird bedingt, daß bei (a) die Kaliumsalze, bei (b) die Strontiumsalze Zwischenelektrolyte sind. Die Kette (a) verwirklicht den Umsatz



die Kette (b) hingegen



Von diesen beiden Vorgängen verläuft aber der erste von links nach rechts, der zweite von rechts nach links mit positiver Wärmetönung. Wir werden also erwarten, daß die Kette (a) am linken Ende negativ, die Kette (b) am linken Ende positiv ist. Dies trifft in der Tat zu. Die Umstellung der Salze zwischen den symmetrischen Elektroden bewirkt also, daß sich mit dem Vorzeichen der Wärmetönung zugleich das der elektromotorischen Kraft umkehrt. Der numerische Wert der Wärmetönungen beider Reaktionen ist nicht sehr gut bekannt. Nach den Daten in Landolt - Börnstein - Meyerhoffers Tabellen ist zu schließen, daß die Zahlenwerte in beiden Fällen von 14000 g-cal nicht sehr verschieden sind, was 0,3 Volt nach der Thomsonschen

Regel entspricht. Gefunden wurde (das Vorzeichen bezieht sich auf das linke Ende)

(a) bei ca. 280° C.: $-0,25_5$ Volt

(b) " " " : $+0,22_3$ " .

Wir werden erwarten die Differenz dieser Werte also 0,48 Volt an einer Kette zu beobachten, in welcher sich die Differenz beider Vorgänge, also die Reaktion



abspielt. Eine solche Kette ist

(c) $^+\text{Ag}-\text{AgCl(f)}-\text{KCl(f)}-\text{KF(f)}-\text{SrF}_2(\text{f})-\text{SrCl}_2(\text{f})-\text{AgCl(f)}-\text{Ag}^-$.

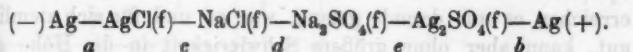
Mehrere Versuche ergaben bei 160° und 310° 0,44 Volt und 0,45 Volt, was dem berechneten Werte recht nahe kommt. Weiter werden wir erwarten, daß die Weglassung der Zwischen-elektrolyte die Kräfte (a) und (b) ungeändert läßt. Die Weglassung der Strontiumsalze bei (b) hatte in der Tat den erwarteten Erfolg. Denn jetzt fand sich bei 310° und bei 263° $+0,23$ Volt und bei 210° C. $+0,22$ Volt. Die Weglassung der Kaliumsalze bei (a) lieferte bei 210° und 260° $-0,30$ und bei 160° $-0,29$ Volt, also eine kleine Abweichung in der dem Wert der Kette (c) entgegengesetzten Richtung. Die Aufklärung dieser kleineren Abweichungen bildet eine selbständige Aufgabe, die noch der Lösung harrt. Es erscheint berechtigt ihnen untergeordnete Bedeutung beizulegen.

Es bleibt noch übrig, der Hilfsmessungen zu gedenken, welche die Natur des Leitvermögens der benutzten Salze betrafen.

Es wurden Pastillen von Silbersulfat, Silberchlorid, Kalkhydrat, Kalomel, Cadmiumchlorid und Cadmiumsulfat gepreßt, dann zwischen Platinelektroden einer Spannung von 10 Volt ausgesetzt und die dadurch hervorgebrachte Polarisation am Binantenelektrometer nach Stromunterbrechung gemessen. Um denkbare Täuschung durch die Kapazität der Anordnung zu verhindern, wurde die Zelle einen Moment kurz geschlossen, ehe die Polarisation beobachtet wurde. Die ziemlich beständigen Polarisationen betrugen für Ag_2SO_4 0,38—0,58 Volt bei 302—332° C., für AgCl 0,35—0,68 Volt bei 320° C., für CdSO_4 0,7—0,93 Volt bei 316° C. und für CdCl_2 0,2—0,5 Volt

bei 319° C., für Kalomel bei gewöhnlicher Temperatur 0,3 bis 0,8 Volt, für Calciumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur 0,60—0,82 Volt. Sie kehrten sich stets mit Umkehr der Stromrichtung um. Zwischen Silberplatten erwiesen sich die Silbersalze bei analogen Kontrollmessungen unpolarisierbar. Das elektrolytische Leitvermögen der Natriumsalze geht aus den Messungen von Hrn. Birstein hervor, von denen in einem früheren Abschnitt dieser Arbeit gehandelt ist.

Im Anschluß an diese Hilfsmessungen, deren Ausführung Hrn. E. Heller zu danken ist, der auch an einer Anzahl der anderen Beobachtungen sich beteiligt hat, wurde die Frage einer vorläufigen Prüfung unterzogen, wie sich solche feste Ketten gegen äußere Kräfte verhielten. Dazu wurde die Anordnung benutzt



Sie wurde bei 290° einer Spannung von 110 Volt ausgesetzt, welche entgegen der Kraft der festen Kette 2½ Stunden einen Strom hindurchtrieb, der anfangs $20 \cdot 10^{-6}$ Amp. betrug und auf $30 \cdot 10^{-6}$ Amp. stieg. Nach Stromabschaltung und rasch vorübergehendem Kurzschluß war die Kraft der Kette 0,67 Volt, während sie vor der Polarisierung 0,54 Volt betragen hatte, Die Kraft fiel anfangs rasch, dann immer langsamer und war in 2 Stunden auf 0,56 Volt gesunken. Polarisierung im anderen Sinne bei derselben Temperatur und während derselben Zeit ließ Ströme durch die Zelle gehen die anfangs $18 \cdot 10^{-6}$ Amp. betrugen und auf $40 \cdot 10^{-6}$ Amp. wuchsen. Nach Stromunterbrechung und vorübergehendem Kurzschluß war die Kraft 0,49 Volt und wuchs erst schnell und dann langsam binnen einer Stunde auf 0,55 Volt. Beachtet man, daß nach den Hilfsmessungen die Kontaktstellen *a* und *b* an den Elektroden unpolarisierbar sind, so erscheinen diese Beobachtungen recht bemerkenswert. Zwar reichen sie nicht aus, um die Polarisierbarkeit der Unstetigkeitsstellen *c*, *d*, *e* zu beweisen, aber sie legen diese Möglichkeit nahe, deren Beweis zu interessanten weiteren Schlüssen führen würde.

(Eingegangen 29. Juni 1908).

6. Über die Wellenlänge der Reststrahlen von Gips;

von John Koch.

1. In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich einen Versuch gemacht, Brechungsindizes für Gase innerhalb des ultraroten Spektrums zu bestimmen. Der Grad von Genauigkeit, den zu erreichen es mir damals gelang, war an und für sich ziemlich gut, kann aber ohne größere Schwierigkeit in die Höhe getrieben werden. Seinerzeit hätte sich dies kaum gelohnt, da die Wellenlänge des angewandten Lichtes, der Reststrahlen von Gips, nicht sehr sicher bestimmt war. Nach Aschkinass²⁾ besitzen die Reststrahlen von Gips ein Reflexionsmaximum bei $8,69 \mu$ und wahrscheinlich ein weiteres bei ca. $30-40 \mu$, welch letztere Bande wegen der Absorption hier nicht in Frage kommen kann. Ich habe aus diesem Grunde eine genauere Wellenlängenbestimmung zuwege zu bringen versucht, und zwar nach einer Methode, die der von mir bei der Bestimmung der Brechungsindizes benutzten ähnlich arbeitet.

2. Die Versuchsanordnung, deren ich mich dabei bedient habe, ist in Fig. 1 veranschaulicht. Als Lichtquelle A wurde eine Nernstlampe von 110 Volt und 1 Amp. verwendet. Die Strahlen derselben wurden durch einen Silberspiegel P parallel gemacht und reflektierten unter 45° Einfallswinkel gegen die Flächen F_1 , F_2 und F_3 . Diese Flächen bestanden aus natürlichen Spaltflächen von Gips, die dann plangeschliffen und hochpoliert worden waren. Durch das Diaphragma D_3 wurden die Reststrahlen in ein Jaminsches Interferentialrefraktometer eingelassen. Dieses war das gleiche, das ich zuvor verwendet

1) J. Koch, Ann. d. Phys. 17. p. 658. 1905.

2) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 1. p. 42. 1900.

hatte. Die Parallelepipeden S_1 und S_2 bestanden aus Steinsalz. Das durch Reflexion an der Platte S_1 entstandene binäre Strahlenbündel passierte durch je ein Paar untereinander gleich dicker planparalleler Steinsalzplatten B_1 und B_2 . Von diesen waren die Platten B_1 fest, die beiden anderen dagegen um die Achsen a drehbar. Die Drehung, die ja sehr langsam vor sich gehen mußte, wurde dadurch erhalten, daß der Keil K in einer Schlitteneinrichtung mittels einer Mikrometerschraube langsam vorwärts geschoben werden konnte, wobei die Stifte s , die durch eine geeignete Feder an die Seiten des Keiles ge-

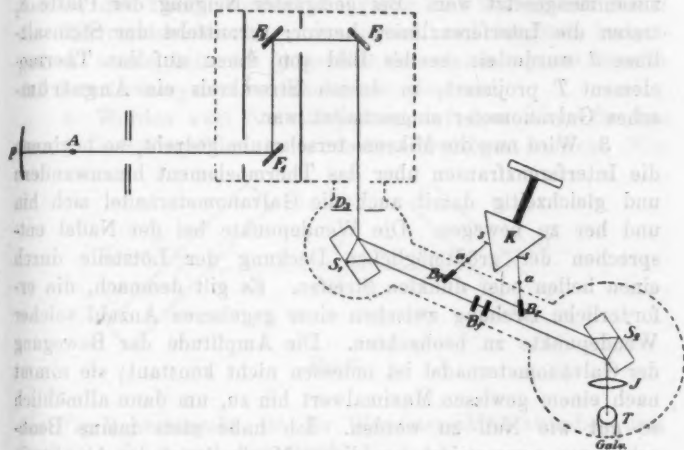


Fig. 1.

drückt gehalten wurden, auseinander gedrängt wurden. (Der Anschaulichkeit wegen sind der Keil und die Platten B_2 in der Figur in etwas anderer Lage als in Wirklichkeit wiedergegeben worden.) Sowohl der Keil als die Stifte konnten so justiert werden, daß die Platten B_2 im Verhältnis zu ihrem Strahlenbündel symmetrisch orientiert wurden, und auch so, daß diese Symmetrie beim Drehen andauernd beibehalten wurde. Es wurde dies dadurch konstatiert, daß sowohl die Lage als die Breite der Interferenzstreifen beim Drehen der Platten unverändert blieben. Die Mikrometerschraube hatte eine Steigung von 0,5 mm, ihr Kopf war in 360 Teilstriche geteilt; einer

Drehung der Schraube um einen solchen Strich entspricht eine Drehung jeder der beiden Steinsalzplatten B_r um ca. 2 Bogen Sekunden. Die Anzahl ganzer Mikrometerumdrehungen wurde an einem an der Schraube angebrachten Zählwerk abgelesen. Die Dicke der Steinsalzplatten B betrug 8 mm. Das Strahlenbündel war außerdem durch zweckmäßig angebrachte Diaphragmen abgeblendet. Die Anordnung war sorgfältig gegen störende schnelle Temperaturänderungen geschützt.

Die Einstellung der Platte S_2 wurde in dem weißen Licht der Nernstlampe vorgenommen, so wie es nach den Reflexionen zusammengesetzt war. Bei geeigneter Neigung der Platte S_2 traten die Interferenzlinien hervor; vermittelt der Steinsalzlinse J wurde ein reelles Bild von ihnen auf das Thermoelement T projiziert, in dessen Stromkreis ein Ängströmsches Galvanometer eingeschaltet war.

3. Wird nun die Mikrometerschraube gedreht, so beginnen die Interferenzfransen über das Thermoelement hinzuwandern und gleichzeitig damit auch die Galvanometernadel sich hin und her zu bewegen. Die Wendepunkte bei der Nadel entsprechen der größtmöglichen Deckung der Lötstelle durch einen hellen oder dunklen Streifen. Es gilt demnach, die erforderliche Drehung zwischen einer gegebenen Anzahl solcher Wendepunkte zu beobachten. Die Amplitude der Bewegung der Galvanometernadel ist indessen nicht konstant; sie nimmt nach einem gewissen Maximalwert hin zu, um dann allmählich so gut wie Null zu werden. Ich habe stets meine Beobachtungen symmetrisch um diesen Maximalwert der Amplitude herum geordnet. Dieser Maximalwert trifft ja übrigens bei der Stellung der beweglichen Platten B_r ein, für welche der Phasenunterschied zwischen den beiden Teilen des binären Strahlenbündels gleich Null ist.

Die Beobachtungen wurden folgendermaßen ausgeführt. Das Zählwerk der Mikrometerschraube wurde auf einen gegebenen Teilstrich eingestellt. Ein zwischen der Nernstlampe und der Gipsplatte F_1 befindlicher beweglicher Schirm wurde weggezogen und der Ausschlag des Galvanometers vermerkt. Die Mikrometerschraube wurde um ein kleines Stück (gewöhnlich um 10 Striche am Schraubenkopf) gedreht, der Schirm weggezogen und der Galvanometerausschlag wiederum ver-

merkt usw. Die so erhaltenen Werte wurden dann in ein Koordinatensystem mit den Ablesungen am Zählwerk als Abszissen und den Galvanometerausschlägen als Ordinaten eingetragen, aus welchem Diagramm man die Stellung des Zählwerkes entnehmen konnte, für welche die Lötstelle des Thermoelementes in möglichstem Maße von einem dunklen (hellen) Streifen gedeckt war. Die Mikrometerschraube wurde dann ohne weiteres einige Umdrehungen herumgedreht, wonach die Galvanometerbeobachtungen nach obigem Verfahren begannen. Durch eine vorhergehende orientierende Untersuchung, bei welcher das Thermoelement die ganze Zeit über belichtet und die Mikrometerschraube kontinuierlich und langsam herumgedreht wurde, hatte ich festgestellt, um wie viele ganze Streifen das Interferenzsystem verschoben worden war.

4. Werden zwei Steinsalzplatten auf dem Wege für den Strahl 1—3 eingeführt, so wird dieser verzögert werden. Wie

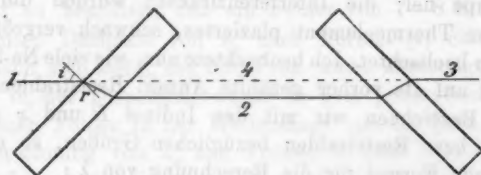


Fig. 2.

aus Fig. 2 hervorgeht, ist der Wegunterschied zwischen dem Strahl 1—2—3 und dem Strahl 1—4—3

$$nNe \cos r - Ne \cos i,$$

wo e die Gesamtdicke der Platten, n ihren Brechungsindex im Verhältnis zu Luft und N den Brechungsindex der Luft bezeichnen. Werden die Platten so gedreht, daß der Einfallswinkel von i_1 und i_2 und der Brechungswinkel von r_1 zu r_2 geändert wird, so ändert sich der Wegunterschied um einen Betrag, der einer Verschiebung des Interferenzsystems um m Streifen entspricht, weshalb

$$enN(\cos r_2 - \cos r_1) - eN(\cos i_2 - \cos i_1) = m\lambda,$$

wo λ die Wellenlänge des angewandten Lichtes im Vakuum

bedeutet. Nun sind die Winkel, die hier vorkommen, ziemlich klein, weshalb

$$\frac{\cos i_1 + \cos i_2}{2n} \left(1 + \frac{A}{n^2} + \frac{B}{n^4} \right) - 1 = \frac{m\lambda}{e(\cos i_2 - \cos i_1)N},$$

wo

$$A = \frac{1}{3}(\sin^2 i_1 + \sin^2 i_2),$$

$$B = \frac{1}{5}(\sin^4 i_1 + \sin^2 i_1 \sin^2 i_2 + \sin^4 i_2).$$

Um der Mühe einer genauen Bestimmung von i_1 und i_2 sowie von e zu entgehen, habe ich Untersuchungen innerhalb des sichtbaren Spektrums ausgeführt. Das Licht einer in weiter Entfernung plazierten Natriumflamme wurde mittels eines zwischen dem Interferenzapparat und der Gipsplatte F_3 für diesen Zweck angebrachten Silberspiegels in den ersteren hineinreflektiert, und zwar so, daß das Bild der Flamme auf das Thermoelement in gleicher Weise wie vorher das Bild der Nernstlampe fiel; die Interferenzfransen wurden durch ein hinter dem Thermoelement plaziertes, schwach vergrößerndes Mikroskop beobachtet. Ich beobachtete nun, wie viele Na-Streifen sozusagen auf die vorher gezählte Anzahl Reststrahlenstreifen gingen. Bezeichnen wir mit den Indizes D und x die auf Na-Licht bzw. Reststrahlen bezüglichen Größen, so erhalten wir folgende Formel für die Berechnung von λ_x :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \lambda_x &= \frac{m_D n_D \lambda_D}{m_x n_x} \\ &\left(1 - \frac{n_D - n_x + \frac{\cos i_1 + \cos i_2}{2} \left(\frac{A}{n_x^2} - \frac{A}{n_D^2} + \frac{B}{n_x^4} - \frac{B}{n_D^4} \right)}{n_D - \frac{\cos i_1 + \cos i_2}{2} \left(1 + \frac{A}{n_D^2} + \frac{B}{n_D^4} \right)} \right). \end{aligned} \right.$$

Wie man beim Durchrechnen finden kann, ist hierbei eine ziemlich approximative Kenntnis der Winkel völlig genügend. Um sie indessen bestimmen zu können, muß man die Stellung des Zählwerkes der Mikrometerschraube kennen, bei welcher die Steinsalzplatten B , senkrecht zu ihrem Strahlenbündel stehen. Dies trifft ja ein, wenn die Interferenzstreifen sich nach derselben Richtung verschieben, ob nun die Mikrometerschraube in der einen oder anderen Richtung herumdrehet wird. Die Bestimmung wurde bei Belichtung mit Na-Licht

gemacht. Bei diesen sämtlichen Operationen wurden sorgfältig alle Erschütterungen des Interferenzapparates vermieden. Danach war es dann leicht, mit Hilfe von Fernrohr und Skala sowie mittels Spiegel, die direkt an den Drehungsachsen der Steinsalzplatten angebracht waren, die Winkel i_1 und i_2 zu bestimmen. Dabei wurde die optische Achse des Fernrohres in der Horizontalebene durch die betreffende Drehungsachse und die Skala parallel mit der Senkrechten eingestellt.

Schließlich setzt die Formel (1) die Kenntnis der Dispersion des Steinsalzes im Ultrarot voraus. Hierüber sind eine ganze Reihe schöner Untersuchungen von Langley, Rubens, Paschen u. a. ausgeführt worden. Innerhalb dieses Teiles des ultraroten Spektrums scheint Paschens¹⁾ letzte Untersuchung denen der anderen weit überlegen zu sein; die Unsicherheit in seinen Bestimmungen dürfte bei 8—9 μ kaum mehr als ein paar Einheiten in der fünften Dezimale betragen. Nun ist zu beachten, daß ein Fehler von 7—8 Einheiten in der fünften Dezimale von n_x nach Formel (1) einen Fehler in λ_x nach sich zieht, der 0,01 Proz. nicht übersteigt; derselbe Fehler in der Dispersion würde in dem prismatischen Spektrum einen Fehler in der Wellenlänge von 0,2 Proz. ergeben. Die Berechnung von λ_x aus Formel (1) und Paschens Dispersionsformel für Steinsalz ist nach der Methode der sukzessiven Approximationen ausgeführt worden. Aus Paschens Beobachtungen habe ich folgende Daten entnommen:

λ (in Luft, 18° C.)	n_{18°
0,58932 μ	1,544313
8,674	1,502971
8,676	1,502960
8,678	1,502948

5. Das Resultat meiner Beobachtungen habe ich in nachstehenden Tabellen zusammengestellt. Von ihnen bezieht sich Tab. 1 auf eine Reihe von Untersuchungen mit Phasenverschiebung um 20—21 Reststrahlenstreifen, Tab. 2 dagegen auf Untersuchungen mit Phasenverschiebung um 13 solche Streifen.

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 26. p. 120. 1908.

Tabelle 1.

Anzahl beobachteter Reststrahlenstreifen: 21 helle, 20 dunkle.

Serie Nr.	Anzahl Na-Streifen, entsprechend den	
	21 hellen	20 dunklen
1	325,37	310,04
2	325,65	310,13
3	325,46	310,05
4	325,52	309,90
5	325,07	310,08
6	325,18	309,85
7	325,24	309,79
8	325,33	310,12
9	325,16	310,28
10	325,08	309,81
Mittel	325,31	310,01
	$i_1 = 15^\circ 16,5'$ $i_2 = 3 \ 47,0$	$i_1 = 15^\circ 6,6'$ $i_2 = 4 \ 25,1$

Mittl. Temp. bei der Untersuchung innerhalb des Ultrarots: $13,2^\circ$ " " " " " des sichtbaren Spektrums: $19,8$ Mittl. Barom. " " " innerhalb des Ultrarots: 759 mm " " " " " des sichtbaren Spektrums: 752 „ Aus diesen Daten habe ich als Wert von λ_s erhalten:

$$\lambda_s = 8,6795 \mu \text{ (im Vakuum).}$$

Tabelle 2.

Anzahl beobachteter Reststrahlenstreifen: 13 helle, 13 dunkle.

Serie Nr.	Anzahl Na-Streifen, entsprechend den	
	13 hellen	13 dunklen
1	201,71	201,48
2	201,09	201,39
3	201,31	201,44
4	201,42	201,26
5	201,48	201,45
Mittel	201,40	201,40
	$i_1 = 13^\circ 51,9'$ $i_2 = 7 \ 31,6$	$i_1 = 13^\circ 40,5'$ $i_2 = 7 \ 9,5$
Mittl. Temp.	{ sichtbares Spektrum $19,8^\circ$ ultrarotes " $19,7$	
Mittl. Barom.	{ sichtbares Spektrum 752 mm ultrarotes " 758 „	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Serie Nr.	Anzahl Na-Streifen, entsprechend den	
	13 hellen	13 dunklen
6	201,49	201,45
7	201,59	201,46
8	201,46	201,36
9	201,60	201,30
10	201,35	201,34
Mittel	201,50	201,38
	$i_1 = 13^\circ 54,9'$ $i_2 = 7\ 36,8$	$i_1 = 13^\circ 43,6$ $i_2 = 7\ 15,6$
Mittl. Temp.	$\left\{ \begin{array}{ll} \text{sichtbares Spektrum} & 19,2^\circ \\ \text{ultrarotes} & \text{„} \quad 19,2 \end{array} \right.$	
Mittl. Barom.	$\left\{ \begin{array}{ll} \text{sichtbares Spektrum} & 744 \text{ mm} \\ \text{ultrarotes} & \text{„} \quad 740 \text{ „} \end{array} \right.$	

Die Beobachtungen in Tab. 2 ergeben als Resultat: die fünf ersten

$$\lambda_x = 8,6770 \mu \text{ (im Vakuum),}$$

die fünf letzten

$$\lambda_y = 8,6789 \mu \text{ (im Vakuum).}$$

Als Durchschnittswert aus sämtlichen Untersuchungen glaube ich ansetzen zu müssen

$$\lambda_z = 8,6787 \mu \text{ (im Vakuum).}$$

Dieses Resultat weicht etwas von dem Wert $8,69 \mu$ ab, den Aschkinass¹⁾ auf anderem Wege gefunden hat, und den ich bei meinen Bestimmungen über die Brechungsindizes im ultraroten Spektrum angewandt habe. Bei diesen eine Korrektion gemäß dem Obigen anzubringen, habe ich nicht für zweckmäßig erachtet, da die Lichtquellen bei beiden Gelegenheiten nicht dieselben und die Orientierung der reflektierenden Flächen auch nicht völlig die gleiche gewesen ist. Ich habe es vorgezogen, neue derartige Refraktionsbestimmungen an einigen Gasen auszuführen; diese Untersuchungen sind bereits zu Ende geführt und werde ich demnächst über sie berichten.

1) E. Aschkinass, l. c.

Bei ihnen ist es mir indessen gelungen, ungefähr dieselbe Genauigkeit wie innerhalb des sichtbaren Spektrums zu erreichen.

6. Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, habe ich die *D*-Linie und die beiden Quecksilberlinien A.-E./5461 und A.-E./4359 untereinander verglichen. Als Mittel aus fünf Beobachtungen ergab sich, daß

318,40	Na-Streifen
344,85	Hg grün Streifen
438,60	Hg violett „

einander entsprachen; die hierher gehörenden *i*-Werte waren

$$i_1 = 15^\circ 43,4'$$

$$i_2 = 5 \ 42,4.$$

Wird also für die *D*-Linie der Wert $\lambda_D = 0,58948 \mu$ (im Vakuum) genommen, ergibt sich

die Wellenlänge der grünen Hg-Linie = $0,54628 \mu$ (im Vakuum)

„ „ „ violetten „ = $0,43599 \mu$ „ „

Die durch absolute Messungen erhaltenen, auf Vakuum reduzierten Werte sind $0,54625$ bzw. $0,43599 \mu$; die Übereinstimmung ist also vortrefflich.

7. Wie bereits erwähnt, ist die Amplitude der Bewegung der Galvanometernadel nicht konstant; d. h. die Schärfe des Interferenzphänomens ändert sich mit dem Phasenunterschied. Ich habe gefunden, daß bei den hier fraglichen Reststrahlen von Gips diese Änderung in derselben Weise vor sich geht, ob nun der Phasenunterschied, wie es hier der Fall gewesen, durch Drehen einer Steinsalzplatte, oder, wie es bei Refraktionsbestimmungen an Gasen geschieht, dadurch bewirkt wird, daß die Dichte bei einer Gasschicht variiert wird. Wie die Amplitude sich ändert, ist im übrigen aus der Kurve in Fig. 3 zu ersehen. Als Abszissen sind hier die Phasenunterschiede, in Reststrahlenwellenlängen ausgedrückt, und als Ordinaten die Wendepunkte der Galvanometernadel, wie sie bei ständiger Belichtung des Thermoelementes und langsamer, kontinuierlicher Änderung der Phase erhalten wurden, abgetragen. Es ist ohne weiteres klar, daß dieses Diagramm eben eine Michelsonsche¹⁾ „Dentlichkeitskurve“ ist. Durch

1) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) 31. p. 338. 1891; (5) 34. p. 280. 1892.

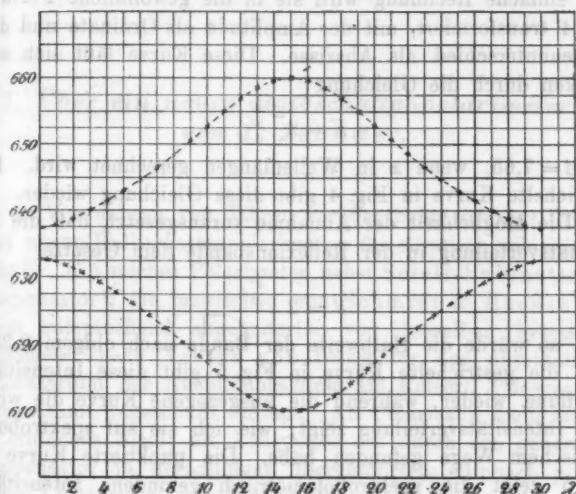


Fig. 3.

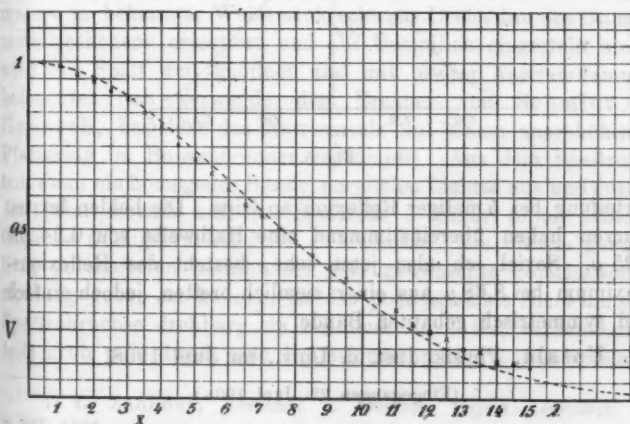


Fig. 4.

eine einfache Rechnung wird sie in die gewöhnliche Form in Fig. 4 transformiert, mit der Amplitude als Ordinate und dem Phasenunterschied als Abszisse. Diese Kurve läßt sich ausdrücken durch die Gleichung

$$V = 2^{-\frac{x^2}{\Delta^2}},$$

wo $\Delta = 7,65$, wenn x in Wellenlängen gerechnet wird. Die gestrichelte Kurve in Fig. 4 gibt diese Gleichung wieder.

Die Möglichkeit der Annahme vorausgesetzt, daß die Intensitätsverteilung in der Reflexionsbande dem Gesetze

$$J = 2^{-\frac{\xi^2}{\delta^2}}$$

folgt, so würde die Halbweite der Bande nach obigem $0,25 \mu$ sein; die gestrichelte Kurve in Fig. 5 gibt diese Intensitätsverteilung wieder, während die ausgezogene Kurve die wirkliche Intensitätsverteilung zeigt, wie ich sie auf spektrobolometrischem Wege gefunden habe. Die punktierte Kurve in Fig. 5 zeigt die spektrobolometrisch gefundene Intensitäts-

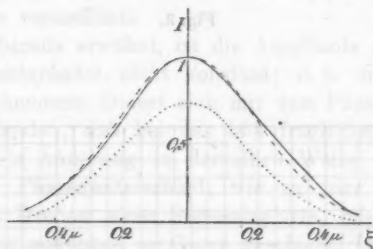


Fig. 5.

verteilung bei 5 maliger Reflexion an Gips. Die beiden letzten Kurven haben übereinstimmend eine Halbweite von $0,24$ bis $0,25 \mu$. Soviel ich also jetzt sehe, besteht das Reflexionsmaximum bei $8,88 \mu$ aus einer ziemlich breiten, jedoch einfach und symmetrisch gebauten Bande.

Upsala, Physik. Inst. d. Univ., im Juni 1908.

(Eingegangen 22. Juni 1908.)

7. Über ein neues Halbschattenpolarimeter; von L. Zehnder.

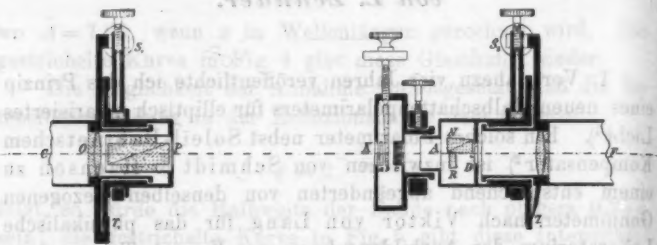
1. Vor nahezu vier Jahren veröffentlichte ich das Prinzip eines neuen Halbschattenpolarimeters für elliptisch polarisiertes Licht¹⁾. Ein solches Polarimeter nebst Soleil-Babinetschem Kompensator²⁾ ist inzwischen von Schmidt & Haensch zu einem entsprechend abgeänderten von denselben bezogenen Goniometer nach Viktor von Lang für das physikalische Laboratorium der Ausbildungskurse am Kaiserl. Telegraphen-Versuchsamt angeschafft worden. Als Polarisator dient hierbei ein einfaches Nicol, als Analysator des durch den genannten Kompensator in geradliniges übergeführten elliptisch polarisierten Lichtes die neue Kombination eines kleinen Nicols mit einer Rauchglasplatte. Ich möchte hier über die genauere Konstruktion und Handhabung des Polarimeters, über seine Einstellung und seine Empfindlichkeit einige Angaben machen.

Nachdem das Fernrohr und das Spaltrohr des Goniometers in bekannter Weise senkrecht zur Drehachse des Goniometertischchens orientiert und auf Unendlich eingestellt sind, wird der Spalt weit geöffnet und mit breiter Natriumflamme beleuchtet (ich verwende den Brenner von Schmidt & Haensch, bei dem das Natriumsalz auf einem ausgehöhlten Platinring im Bunsenbrenner verdampft). Aus dem Spaltrohr tritt dann ein homogenes Bündel parallelen Lichtes aus und durch das polarisierende auf dem Spaltrohr *C* (Figur) hinter seinem Objektiv *O* angebrachte Nicol *P* hindurch. Um diesem geradlinig polarisierten Lichtbündel jede gewünschte Polarisationsrichtung geben zu können, ist das polarisierende Nicol um die Spaltrohrachse drehbar; ein mit dem Nicol fest verbundener, teils grob teils durch eine Präzisionsschraube *S*₁ fein verstell-

1) L. Zehnder, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 6. p. 337. 1904.

2) P. Drude, Optik. p. 237. 1900.

barer Teilkreis T_1 läßt an einem Nonius die Drehung in Graden und Minuten ablesen. Das aus diesem Polarisator austretende polarisierte Lichtbündel wird nun auf die zu untersuchende spiegelnde Fläche gerichtet und muß von ihr in der Richtung der Fernrohrachse ins Fernrohr F hineinreflektiert werden.



Das reflektierte Lichtbündel durchsetzt zuerst den Soleil-Babinetschen Kompensator K (Figur), der mit dem Fernrohr koaxial vor seinem Objektiv befestigt ist. Dieser Kompensator besteht bekanntlich im wesentlichen aus zwei planparallelen Quarzplatten, eine c von konstanter Dicke, die andere wie beim einfachen Babinetschen Kompensator von veränderlicher Dicke, indem sie hier wie dort aus zwei Keilen a und b zusammengesetzt ist, von denen der eine b mehr oder weniger über den andern a geschoben werden kann. Die optischen Achsen der Quarze sind in beiden planparallelen Platten senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des sie durchsetzenden Lichtbündels und überdies in beiden Platten senkrecht zueinander (also in beiden Keilen gleich) orientiert, wie in der Figur durch Striche bzw. durch Punktierung angedeutet wurde. Daher wird ein diesen Kompensator nach der Fernrohrachse durchsetzendes, in beliebiger Orientierung geradlinig polarisiertes homogenes Lichtbündel im allgemeinen in zwei senkrecht zueinander polarisierte Komponenten zerlegt, die ihn mit einer bestimmten Phasendifferenz verlassen, und zwar wird hier (zum Unterschied vom gewöhnlichen Babinetschen Kompensator) das Lichtbündel im ganzen Bereich des Gesichtsfeldes gleich beeinflusst. Umgekehrt wird ein in diesen Kompensator eintretendes elliptisch polarisiertes homogenes Parallelstrahlenbündel ihn als geradlinig polarisiertes Parallelstrahlenbündel

verlassen, wenn durch passende Verschiebung der Quarzkeile den beiden Komponenten ihre Phasendifferenz genommen, d. h. auf Null (oder auf $\pm \pi$, $\pm 2\pi \dots$) zurückgeführt wird. In meinem Polarimeter hat der Kompensator stets den Zweck, das reflektierte mehr oder weniger elliptisch polarisierte in ein geradlinig polarisiertes Lichtbündel zu verwandeln.

Das reflektierte durch den Kompensator geradlinig polarisierte Lichtbündel tritt in den Halbschattenanalysator *A* (Figur) ein, der aus einem kleinen Nicol *N* Glanscher Konstruktion und aus einer planparallelen Rauchglasplatte *R* besteht. Ein kreisförmiges Diaphragma *D* begrenzt außen das Gesichtsfeld; eine Hälfte des Gesichtsfeldes wird also durch das Nicol, die andere Hälfte durch die Rauchglasplatte beleuchtet. Mit diesem Analysator ist gleichfalls ein Teilkreis *T*, fest verbunden, den man um die Fernrohrachse drehen und teils grob, teils durch eine Präzisionsschraube *S*, fein verstellen kann, wobei am Nonius Grade und Minuten abzulesen sind. Dreht man also den Analysator um 360° , so wird die von seinem Nicol bedeckte Gesichtsfeldhälfte zweimal ganz dunkel, zweimal ganz hell, wenn das in den Analysator eintretende Lichtbündel geradlinig polarisiert ist. Die von der Rauchglasplatte bedeckte Gesichtsfeldhälfte behält dagegen, ihrer Absorption des Lichtes entsprechend, die ziemlich geringe, aber von der Drehung des Analysators unabhängige gleichmäßige Halbschattenhelligkeit bei, wie sie zu den Messungen als die vorteilhafteste erschienen ist. Zu beiden Seiten jeder Dunkeleinstellung des Nicols findet man daher mit diesem Analysator bei seiner Drehung je eine Einstellung für Halbschattengleichheit, zwischen denen die Dunkelstellung des Nicols in der Mitte liegt.

Mit diesem Analysator kann übrigens wie mit dem einfachen Nicol unmittelbar auf größte Dunkelheit seines Nicols eingestellt werden; weil man dabei durch die Rauchglasplatte immer etwas Licht erhält, weiß man jederzeit genau, wo der verschwindende Nicolhalbkreis ist, und man kann daher sein Verschwinden und Wiedererscheinen besser beurteilen, als wenn das ganze Gesichtsfeld vorübergehend vollkommen dunkel würde.

Der Analysator wird mit dem Goniometerfernrohr *F* beobachtet, dessen Okularlinse durch einen Okularspalt ersetzt

wird, so daß man auf das Diaphragma D und die nahezu in seiner Ebene befindliche, das Gesichtsfeld halbierende Nicol-kante des Analysators scharf einstellen kann. Der Okularspalt läßt sich erweitern oder verengern, je nachdem das reflektierte Lichtbündel zu geringe oder zu große Intensität hat. Zum bloßen Suchen des reflektierten Lichtbündels nimmt man den Okularspalt am besten ganz heraus.

2. Für die Untersuchung elliptisch polarisierten Lichtes wird das Halbschattenpolarimeter in ähnlicher Weise eingestellt, wie die anderen Polarimeter. Um das Halbschattenprinzip sogleich verwerten zu können, beginnen wir mit dem Einstellen des Analysators. Wir befestigen also einen Glaskörper mit spiegelnder Fläche, z. B. ein Glasprisma, so auf dem Goniometertischchen und orientieren ihn mit Hilfe des seitlich beleuchteten und von der Fläche zurückgespiegelten Fernrohrfadenkreuzes (des Autokollimationsokulars) so, daß die genannte Fläche möglichst genau die Drehachse des Goniometers enthält. An dieser Glasfläche lassen wir das aus dem Spaltrohr austretende Parallelstrahlenbündel unter dem Polarisationswinkel des Glases (etwa 58°) reflektieren und richten das Fernrohr mit dem Analysator auf das reflektierte Parallelstrahlenbündel. Wäre die Voraussetzung richtig, daß das an einer Glasfläche unter dem Polarisationswinkel reflektierte Licht vollkommen geradlinig polarisiert sei, so würden wir nun mit unserem Analysator, wenn wir ihn drehen, in seiner einen Hälfte, auf der Nicolseite, eine vollkommene Verdunkelung erhalten; tatsächlich ist die Verdunkelung keine vollständige. Das liegt wohl zum Teil daran, daß der gewählte Einfallswinkel (58°) noch nicht genau dem Polarisationswinkel unserer Glassorte entspricht. Um den zum benutzten Glase gehörigen Polarisationswinkel genauer zu erhalten, drehen wir zuerst den Analysator um die Fernrohrachse bis zur Halbschattengleichheit (nicht bis zur stärksten Verdunkelung) und verändern dann den Einfallswinkel durch entsprechende Drehungen des Goniometertischchens und des Beobachtungsfernrohres, bis wir bei einem bestimmten Einfallswinkel die stärkste Verdunkelung im Halbschattenbild gefunden haben. Dies ist dann der Polarisationswinkel, auf den wir die reflektierende Glasfläche sowie das Beobachtungsfernrohr bleibend einstellen. Je weniger sich

dabei die Nicolverdunklung von der Halbschattengleichheit unterscheidet, in um so engere Grenzen kann man den Polarisationswinkel einschließen. Durch geeignetes Drehen und Einstellen des Analysators läßt sich jeder Grenzenabstand erreichen. Nun erhalten wir die dunkelste Nicolstellung, die diesem Einfallswinkel, dem Polarisationswinkel entspricht, durch Hin- und Herdrehen des Analysators um seine Achse jeweils bis zum Verdunkeln oder bis zum ersten Sichtbarwerden des Nicolhalbkreises von beiden Seiten her und durch Mittelnehmen aus beiden Einstellungen, oder wir stellen eben nach dem Halbschattenprinzip noch genauer ein, indem wir aus der dunkelsten Nicolstellung den Analysator einmal rechts herum bis zur Halbschattengleichheit, einmal links herum bis zur Halbschattengleichheit drehen, beide Stellungen ablesen und dann aus ihnen das Mittel nehmen. Auf dieses Mittel wird der Analysator bleibend eingestellt. Sodann entfernen wir den reflektierenden Glaskörper, bringen das Fernrohr mit dem Analysator in die Richtung des Spaltrohres, so daß Spaltrohrachse und Fernrohrachse zusammenfallen, und drehen bei unverändertem Analysator das nun auf das Spaltrohr aufgesetzte polarisierende Nicol mit seinem Teilkreis in analoger Weise hin und her, um zwei seiner benachbarten Stellungen zu finden, die sich im Analysator durch Halbschattengleichheit zu erkennen geben; das Mittel aus beiden Einstellungen ergibt dann die zum Analysator gekreuzte Stellung des polarisierenden Nicols, auf die wir dieses Nicol einstellen. Da wir bei vollständigen Drehungen um 360° sowohl für die Analysatornicol- als auch für die Polarisatornicol-Dunkelstellungen je 2 um 180° verschiedene Werte finden, die von je zwei Halbschatteneinstellungen eingeschlossen werden, so müssen je vier entsprechende Halbschatteneinstellungen beobachtet werden.

Nun wird der Soleil-Babinetsche Kompensator zwischen beide Polarisationsvorrichtungen gebracht, indem er vor dem Analysator auf das Goniometerfernrohr gesteckt wird, wie die Figur zeigt. Er ist um die Fernrohrachse drehbar; es können nämlich jetzt die optischen Achsen der Quarzplatten des Kompensators mit Hilfe des Halbschattenanalysators genauer parallel bzw. senkrecht zur Goniometerachse orientiert werden, als es wohl sonst möglich wäre, wie weiter unten gezeigt wird.

Bevor man aber weiß, welchen Phasendifferenzen die verschiedenen Kompensatorstellungen entsprechen, wird nur die Goniometerachse mit der Libelle vertikal und der Kompensator durch Auflegen der Libelle auf sein Gehäuse horizontal eingestellt. Dann werden Polarisator und Analysator um ihre Drehachsen um je 45° aus den oben gefundenen Stellungen in demselben Sinne gedreht und befestigt. Wenn nun durch den weit geöffneten Spalt Natriumlicht eingelassen wird, so tritt aus dem polarisierenden Nicol ein in seiner Schwingungsrichtung um 45° gegen die Goniometerdrehachse geneigtes Parallelstrahlenbündel aus und dies wird im Kompensator in zwei gleich starke senkrecht zueinander polarisierte Komponenten zerlegt, die sich beim Austritt aus dem Kompensator wieder zu einem einzigen geradlinig-, elliptisch- oder zirkularpolarisierten Bündel zusammensetzen, je nach der ihnen im Kompensator erteilten Phasendifferenz. Die Vorrichtung ist nunmehr für die Untersuchung des reflektierten elliptischpolarisierten Lichtes brauchbar, weil dies Licht durch den Kompensator in geradlinig polarisiertes verwandelt und dann mit Hilfe des Analysators untersucht werden kann.

3. Zuerst wird die Kompensatortrommelteilung ausgewertet, nämlich in Phasendifferenzen beider Komponenten durch α ausgedrückt; auch dies wird mit Hilfe des Analysators nach dem Verfahren der Halbschatteneinstellung ausgeführt: Der bewegliche Kompensatorkeil wird zuerst so lange verschoben, bis das Analysatornicol dunkel zeigt, dann wird er zuerst in der einen, nachher in der anderen Richtung weiter verschoben, bis der Analysator jedesmal Halbschattengleichheit erkennen läßt. Das Mittel aus beiden Einstellungen des Kompensatorkeiles ergibt die zur Dunkelstellung des Analysators gehörige Kompensatoreinstellung genauer, als wenn man auf Dunkelheit des Analysatornicols selber einstellen würde. Damit die Genauigkeit, die mit solchen Einstellungen erreicht wird, besser beurteilt werden kann, sollen in der nebenstehenden Tab. 1 je sechs Ablesungen der Trommelteile auf der Kompensatorschraubenspindel, wie sie den beiden oben erwähnten Halbschatteneinstellungen a) und b) entsprechen, und ebensolche sechs Ablesungen c) und d) für die um die Phasendifferenz 2π verschobenen Kompensatorstellungen angegeben werden:

Tabelle 1.

a) 4121,7	b) 4349,7	c) 6805,6	d) 7032,0
4,4	50,6	6,8	0,8
3,0	52,8	5,5	5,1
4,5	49,7	6,8	1,1
6,6	48,6	7,6	3,1
6,9	50,4	7,6	4,9
Mittel 4124,52	4350,30	6806,65	7032,83
4287,41		6919,74	

Die Differenz der beiden Hauptmittel, also 2682,33 Trommelteile des Kompensators, entspricht daher einer Phasenverschiebung von 2π . Man sieht, daß die größte Abweichung der einzelnen Einstellung vom zugehörigen Mittel nur etwa 1,04 Promille der gesuchten Differenz beträgt, so daß offenbar die Einstellung dieses Soleil-Babinetschen Kompensators mit Hilfe des Halbschattenanalysators weit genauer ist, als die Einstellung eines gewöhnlichen Babinetschen Kompensators mit Hilfe eines Nicols. Denn bei diesem muß man, der Phasendifferenz 2π entsprechend, jeweils um einen Interferenzstreifen verschieben, und bei ebenso zahlreichen Beobachtungen ist es wohl kaum möglich, genauer einzustellen, als daß die größte Abweichung der einzelnen Einstellungen vom Mittel höchstens noch $\frac{1}{50}$ Streifenbreite beträgt. Etwa 20mal genauer, das heißt einer tausendstel Streifenbreite entsprechend, läßt sich aber nach dem oben beschriebenen Verfahren mit dem Soleil-Babinetschen Kompensator und dem Halbschattenanalysator einstellen.

4. Die mit der Libelle gefundene Kompensatorstellung kann nun in folgender Weise korrigiert werden: Man dreht den Polarisator wieder um 45° zurück und stellt den Kompensator auf die Phasendifferenz π fest ein, d. h. man verschiebt diesen aus einer der beiden gefundenen Stellungen um 1341,2 Trommelteile. Nun werden die zugehörigen Halbschattenstellungen des Analysators gesucht. Ihr Mittel muß mit dem früher gefundenen Mittel der zum Polarisator gekreuzten Analysatorstellung genau übereinstimmen, sonst wird der Kompensator noch etwas um die Fernrohrachse gedreht, bis diese Bedingung erfüllt ist. Diese Einstellungsmethode des

Kompensators ist sehr empfindlich, läßt also große Genauigkeit zu. Meine Einzeleinstellungen des Analysators auf Halbschattengleichheit wichen bei diesen Justierungen höchstens um zwei Minuten vom Mittel ab und der Kompensator ließ sich leicht so drehen, daß die durch seinen Orientierungsfehler bewirkte Veränderung der Analysatoreinstellung nur etwa 0,2 Minuten betrug. (Gleichfalls brauchbar, wenn auch etwas weniger genau, ist die analoge Korrektion, wenn man den Polarisator auf 45° und den Kompensator wieder auf die Phasendifferenz π einstellt; der Analysator muß dann nicht gekreuzt mit dem Polarisator, sondern parallel zu ihm dunkel zeigen.) Weil ein Fehler in der Achsenrichtung des Kompensators in der Nähe des Haupteinfallswinkels stark falsche Werte für die gefundenen Phasenverschiebungen ergibt¹⁾, sollte auch mit dem Kompensator ein Teilkreis mit Präzisionsschraube und Nonius verbunden werden, wie beim Polarisator und beim Analysator. Nachdem die Einstellung des Kompensators korrigiert ist, dreht man Polarisator und Analysator wieder um 45° im selben Sinne. Ist einmal die zu der Phasendifferenz π beider Komponenten gehörige Kompensatorstellung bekannt, so wird man nach dem soeben beschriebenen genaueren Verfahren (ohne Libelle) den Kompensator einstellen, sobald die gekreuzte Polarisator- und Analysatorstellung gefunden ist.

5. Verschieben wir nun den Kompensatorkeil aus einer seiner beiden für die Phasendifferenz 2π benutzten Einstellungen oder aus der Einstellung für die Phasendifferenz π um den vierten Teil der für 2π geltenden Differenz, also um 670,6 Trommelteile, so wird einfallendes zirkularpolarisiertes Licht durch den Kompensator in geradlinigpolarisiertes verwandelt. Daher können wir nun mit dieser Einstellung unseres Polarimeters den Haupteinfallswinkel einer Metallreflexion und das zugehörige Hauptazimut in bekannter Weise bestimmen, eine Totalreflexion in Glas analog untersuchen usw.

6. Einstweilen interessierte ich mich für das Verhalten der beiden senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisierten Komponenten bei der gewöhnlichen Glasreflexion. Jamin hat gefunden, daß die Phasendifferenz dieser beiden Komponenten

1) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. 34. p. 491. 1888.

in der Nähe des Polarisationswinkels sehr rasch um π zunehme, fast sprunghaft, und daß dem Polarisationswinkel die Phasendifferenz $\pi/2$ der beiden Komponenten entspreche, weshalb er den Polarisationswinkel, wie er sich aus Brewsters Gesetz ergibt, ohne weiteres als den Haupteinfallswinkel bezeichnete.¹⁾ Eine besondere Schwierigkeit liegt bei solchen Versuchen darin, daß die Intensität der einen Komponente bei der Reflexion unter dem Polarisationswinkel fast verschwindet, während die andere Komponente noch in voller Intensität reflektiert wird. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die Polarisationsrichtung des zur Reflexion gelangenden Lichtes durch Drehung des Polarisators so ändert, daß beide reflektierten Komponenten gleiche Intensität erhalten²⁾, wenn man also das polarisierende Nicol in dem Sinne dreht, daß die stärker reflektierte Komponente geschwächt, die schwächer reflektierte verstärkt wird. Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit meines neuen Polarimeters schien es mir aber von größerem Interesse zu sein, die schwierigere Untersuchung mit zwei Einfallskomponenten gleicher Intensität durchzuführen. Ich stellte also, wie oben angegeben, das polarisierende Nicol auf 45° , den Kompensator auf die Phasendifferenz $\pi/2$ ein und untersuchte die Reflexion an einem gewöhnlichen Glasprisma genau so, wie man bei der Metallreflexion Haupteinfallswinkel und Hauptazimut aufsucht.

7. Um den Haupteinfallswinkel des benutzten Glases durch einen Vorversuch zu finden, drehte ich die reflektierende Glasfläche und das Goniometerfernrohr stufenweise weiter, bis jedesmal das aus dem Spaltrohr kommende Licht möglichst stark ins Fernrohr reflektiert wurde; das Suchen und die Beobachtung erfolgte hierbei immer ohne Okularspalt (vgl. p. 988). Gleichzeitig wurde der Analysator so weit um seine Achse gedreht, bis sein Nicol möglichst dunkel erschien. Man ist beim Haupteinfallswinkel angelangt, wenn das Analysatornicol die stärkste Verdunkelung zeigt. Diese dunkelste Nicolstellung läßt sich noch ziemlich gut abschätzen (vgl. p. 987). Genauer wird aber der Haupteinfallswinkel mit der Halbschatten-

1) J. Jamin, Pogg. Ann., Erg.-Bd. III. p. 250 ff. 1853.

2) P. Drude, Wied. Ann. 36. p. 534. 1889.

einstellung des Analysators in folgender Weise gefunden: Bei dem durch den beschriebenen Vorversuch bestimmten Haupteinfallswinkel stellt man den Analysator auf seine dunkelste Nicolstellung ein, oder man stellt zwischen Dunkelstellung und Halbschattengleichheit ein, schiebt nun den Okularspalt ins Fernrohr ein und dreht dann bei unveränderlicher Analysatoreinstellung die reflektierende Fläche und das Fernrohr so weit in der einen Richtung um die Goniometerachse, bis man bei stärkster Lichtreflexion die Halbschatteneinstellung des Analysators wahrnimmt. Dann wird in der anderen Richtung nach der anderen Seite des Haupteinfallswinkels gedreht und die entsprechende Halbschatteneinstellung gesucht. Das Mittel aus beiden Einstellungen, die natürlich mehrfach wiederholt und abgelesen werden, ergibt den Haupteinfallswinkel, auf den man den reflektierenden Spiegel und das Fernrohr fest einstellt. Dreht man sodann den Analysator um seine Achse im einen und im anderen Sinne, so findet man gleichfalls zwei benachbarte Halbschatteneinstellungen, deren Mittel uns das Hauptazimut ergibt. In dieser Weise sind für jede Halbschattengleichheit je sechs Einstellungen und Ablesungen gemacht worden, und zwar für die Reflexion unter dem Haupteinfallswinkel nach der linken und für die Reflexion nach der rechten Seite, so daß sich aus der Berechnung der doppelte Wert des Haupteinfallswinkels ergibt. Tab. 2 stellt die abgelesenen Teilkreiswerte für den Haupteinfallswinkel dar und zwar a) und b) auf der linken Seite, c) und d) auf der rechten Seite. Die beiden Richtungen des Mittels von a) und b) und des Mittels von c) und d) schließen den Winkel der beiden unter den Haupteinfallswinkeln reflektierten Strahlen ein.

Tabelle 2.

a)	189° 22,0'	b)	157° 35,5'	c)	267° 32,5'	d)	285° 42,5'
	43,5		88,5		45,5		84,0
	24,0		23,0		48,0		85,0
	32,5		6,0		59,0		33,0
	33,0		17,0		54,0		38,0
	49,5		19,0		49,0		29,0
Mittel	189° 34,1'		157° 22,3'		267° 48,0'		285° 35,2'
	148° 28,2'				276° 41,6'		

Die Differenz beider Winkel ist $128^{\circ} 13,4'$, folglich der doppelte Haupteinfallswinkel $180^{\circ} - 64^{\circ} 6,7'$ und der Haupteinfallswinkel selber $90^{\circ} - 32^{\circ} 3,35' = 57^{\circ} 56,65'$. Die größte Abweichung einer Einstellung vom zugehörigen Mittel beträgt hier etwa 2,12 Promille der gesuchten Differenz, ist also doppelt so groß als die der Kompensatoreinstellungen. Dennoch darf wohl auch diese Einstellungsgenauigkeit noch als eine sehr gute bezeichnet werden, wenn man bedenkt, daß bei jeder Fernrohereinstellung und -ablesung sowohl das Fernrohr als auch das Prismentischchen um die Goniometerachse gedreht wurden und daß mir kein anderes Mittel der Orientierung des Prismentischchens zu Gebote stand, als die Stelle größter Helligkeit des reflektierten Lichtbündels aufzusuchen, zweifellos ein sehr unsicheres Verfahren, das durch die Anordnung einer automatischen Drehvorrichtung für das Prismentischchen nach Art der Konstruktion von Littrows ¹⁾ bedeutend verbessert werden könnte.

Tab. 3 gibt die Ablesungen für die Halbschatteneinstellungen bei den Hin- und Herdrehungen des Analysators um seine Achse, wenn das Fernrohr auf den Haupteinfallswinkel fest eingestellt ist. Der Mittelwert dieser Ablesungen ist das Hauptazimut. a) und b) sind die Halbschatteneinstellungen des Analysators bei der Reflexion unter dem Haupteinfallswinkel nach der linken Seite, c) und d) die Einstellungen bei der Reflexion nach der rechten Seite.

Tabelle 3.

a) $86^{\circ} 24'$	b) $101^{\circ} 24'$	c) $86^{\circ} 9'$	d) $101^{\circ} 28'$
29	24	2	28
26	21	7	21
18	22	9	24
24	27	7	14
15	27	27	22
Mittel $86^{\circ} 22,7'$	$101^{\circ} 24,3'$	$86^{\circ} 10,2'$	$101^{\circ} 22,8'$
$93^{\circ} 53,4'$		$93^{\circ} 46,5'$	

Bezüglich der Genauigkeit dieser Einstellungen fällt die sechste Ablesung der Reihe c) stark aus der Gleichmäßigkeit

1) Müller-Pouillet-Pfaunders Lehrb. d. Phys. 10. Aufl. Bd. II. I. p. 601/2. 1907.

der sonstigen Abweichungen vom Mittel heraus. Wahrscheinlich war hier mein Auge durch zu langes Beobachten des Halbschattens ermüdet; in der Tat ist es besser, bei der einzelnen Einstellung sich nicht zu lange aufzuhalten, weil schließlich die Einstellung nicht genauer, sondern — eben wegen der Ermüdung — ungenauer wird, außer wenn man sich die Zeit nicht reuen läßt, immer wieder Ruhepausen zu machen (vgl. p. 1006). Sonst entspricht die Genauigkeit dieser Einstellung durchaus derjenigen der Einstellungen auf den Haupteinfallswinkel. Als Mittel des Hauptazimuts erhalten wir $93^{\circ}50'$.

8. Es könnte auffallen, daß die Einstellungsgenauigkeit bei der Kompensatorverschiebung größer ist als die bei der Ermittlung des Haupteinfallswinkels und des Hauptazimuts. Der Grund liegt für den Haupteinfallswinkel, wie schon erwähnt, teilweise darin, daß es ohne besondere Vorrichtungen nicht möglich ist, das Prismenstückchen immer genau um die Hälfte der Drehung des Fernrohres mit zu drehen; teilweise fällt aber die größere Ungenauigkeit bei beiden Winklereinstellungen der reflektierenden Glasfläche zur Last. Wenn die Glasfläche nicht vollkommen eben ist, werden die unter gleichem Winkel einfallenden Strahlen unter verschiedenen Winkeln reflektiert und sie beleuchten dann die Rauchglasplatte und das Analysator Nicol ungleichmäßig. Man hat daher die mehr oder weniger ungleichmäßig beleuchteten Halbkreise des Analysatorgesichtsfeldes zu vergleichen, was natürlich schwierig ist und zu fehlerhaften Einstellungen Veranlassung gibt. Dieser Nachteil einer mangelhaft ebenen Spiegelfläche macht sich auch bei den Kompensatoreinstellungen geltend, wenn man nicht wie hier mit einer bestimmten Kompensatoreinstellung ($\pi/2$) den Haupteinfallswinkel und das Hauptazimut sucht, sondern die verschiedenen Phasendifferenzen beider Komponenten bei verschiedenen Einfallswinkeln ermitteln will. Als ich zum erstenmal ungleichmäßig beleuchtete Halbschattenflächen im Analysator wahrnahm, glaubte ich, der Kompensator oder der Analysator seien nicht ganz tadellos gearbeitet. Erst später erkannte ich die Bedeutung möglichst ebener und gleichmäßig reflektierender Spiegelflächen, die natürlich um so mehr in Betracht kommt, bei je größerem Einfallswinkel

man beobachtet, weil eine um so größere Spiegelfläche zur Reflexion herangezogen wird.

Vorliegenden Messungen zufolge ist mein von Schmidt & Haensch hergestelltes Halbschattenpolarimeter nebst zugehörigem Soleil-Babinetschen Kompensator nicht nur in vorzüglicher Weise gearbeitet, sondern auch, wie ich bestimmt glaube, zu Präzisionsmessungen bei elliptischpolarisiertem Licht sehr geeignet. Meines Erachtens liefern diese Apparate unter sonst gleichen Umständen viel genauere Werte, als der gewöhnliche Babinetsche Kompensator oder als der Soleil-Babinetsche Kompensator in Verbindung mit einem gewöhnlichen Analysator Nicol. Ohne den Kompensator kann mein Polarimeter zur Messung der Drehung geradlinigpolarisierten Lichtes verwendet werden, wie die anderen Halbschattenpolarimeter.

Halensee-Berlin, Juni 1908.

(Eingegangen 1. Juli 1908.)

8. Über die Polarisation des Lichtes bei der Glasreflexion; von L. Zehnder.

1. In der vorhergehenden Arbeit¹⁾ suchte ich die Brauchbarkeit meines neuen Halbschattenpolarimeters für die Untersuchung elliptisch polarisierten Lichtes nachzuweisen. Ich habe mit derselben Meßmethode und mit denselben Apparaten des Kaiserl. Telegraphen-Versuchsamtes die gewöhnliche Reflexion geradlinig polarisierten Lichtes an Glasoberflächen weiter untersucht, namentlich um die Abhängigkeit der Phasendifferenz der senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisierten Komponenten eines reflektierten Lichtbündels vom Einfallswinkel genauer kennen zu lernen und um mich davon zu überzeugen, ob wirklich genau bei dem aus dem Brewsterschen Gesetze sich ergebenden Polarisationswinkel die Phasendifferenz dieser beiden Komponenten $\pi/2$ sei, d. h. ihr Gangunterschied einer Viertelwellenlänge entspreche, wie Jamin aus seinen Versuchen geschlossen hat.²⁾

Mit Hilfe einer auf dem Prismmentischchen des Goniometers befestigten reflektierenden Glasfläche wird zuerst der Analysator, dann werden das polarisierende Nicol und der Kompensator so orientiert, wie es in der vorhergehenden Arbeit angegeben ist. Nachdem die Trommelteilung des Kompensators ausgewertet ist, befestigt man den zu untersuchenden Spiegel so auf dem Prismmentischchen, daß die Drehachse des Goniometers durch die reflektierende Fläche geht und diese möglichst in zwei Hälften teilt. Nachdem also eine horizontale Kante der reflektierenden Fläche mit der Mitte des Prismmentischchens zum Zusammenfallen gebracht worden ist, schiebt man entweder ins Fernrohr oder ins Spaltrohr ein Autokollimationsokular und läßt die horizontalen Fäden des gespiegelten und

1) L. Zehnder, Ann. d. Phys. 26. p. 985. 1908.

2) J. Jamin, Pogg. Ann. Erg.-Bd. III. p. 250 ff. 1853.

des wirklichen Fadenkreuzes zusammenfallen. Im ersteren Fall sind der Analysator und der Kompensator, im zweiten Fall ist der Polarisator hierbei abzunehmen, weil ihre optischen Teile das Bild des Fadenkreuzes etwas verschieben könnten. Ich habe mich durch mehrfaches Abnehmen und Wiederaufsetzen des Kompensators und des Analysators überzeugt, daß hernach ihre Ablesungen bei derselben Einstellung des reflektierenden Körpers nur wenig anders ausfallen. Immerhin sind die Abweichungen so groß, daß sie nicht unbedingt in den Bereich der Ablesungsfehler fallen, weshalb ich die Unveränderlichkeit der Orientierung des reflektierenden Körpers während der Versuche in folgender Weise prüfte bzw. eine Korrektur vornahm, wenn es nötig war: Ich stellte zuerst ohne Analysator und Kompensator die reflektierende Fläche mit dem Autokollimationsokular richtig ein, so daß die horizontalen Fäden des wirklichen und des gespiegelten Fadenkreuzes sich genau deckten. Dann setzte ich den Analysator und den Kompensator möglichst sorgfältig auf das Fernrohr, ohne sonst etwas zu ändern, drehte nun aber die Kompensatorschraube und den Analysator so weit, bis ich durch Kompensator und Analysator hindurch wieder ein brauchbares Spiegelbild des Fadenkreuzes erhielt, dessen Horizontalfaden mit dem Horizontalfaden des wirklichen Fadenkreuzes zusammenfiel. Diese Bedingung ließ sich leicht erfüllen.¹⁾ Ob ich nun ohne Analysator und Kompensator oder mit diesen die reflektierende Fläche orientierte, stets erhielt ich für den gespiegelten Horizontalfaden dieselbe Einstellung. Daher konnte für alle Beobachtungsreihen die Prüfung und die Korrektur dieser Fadenkreuzeinstellung vorgenommen werden, ohne daß dabei der Analysator und der Kompensator zu entfernen waren, wenn nur diese beiden Apparate zuvor auf ihre oben erwähnten bestimmten Einstellungen gebracht worden waren.

2. Nach der notwendigen Orientierung der reflektierenden Glasfläche wird der Winkel zwischen Spaltrohr und Fernrohr so eingestellt, daß er gleich dem Doppelten des Einfallswinkels

1) Wäre dies nicht der Fall, so wären entweder der Kompensator oder der Analysator vom Optiker zu korrigieren, je nachdem der eine oder der andere den größeren Fehler hätte, oder die analoge Orientierung wäre vom Spaltrohr aus vorzunehmen.

ist, bei dem man untersuchen will. Dann entfernt man das Fernrohrkular und dreht das Prismmentischchen so weit, daß man das aus dem Spaltrohr kommende, an der Fläche reflektierte Lichtbündel durch den Analysator möglichst hell und zentral gespiegelt sieht. Nach dem Einschieben des Okularspaltes ist die Einstellung des Prismmentischchens noch zu korrigieren. Hierauf verstellt man den Kompensator und den Analysator abwechselungsweise so lange, bis das Analysator Nicol möglichst dunkel erscheint. Damit sind dann die vorläufigen Werte der Phasenverschiebung beider Komponenten und des Azimuts des aus ihnen zusammengesetzten geradlinig polarisierten Lichtes gefunden. Genauer stellt man mit Hilfe des Halbschattenprinzips ein, so wie es schon in der vorhergehenden Arbeit gezeigt worden ist. Man stellt nämlich den Analysator auf den soeben vorläufig ermittelten Dunkelwert seines Nicols ein und verschiebt nun den beweglichen Kompensatorkeil zuerst in der einen Richtung bis zur Halbschattengleichheit des Analysators, dann in der anderen Richtung wieder bis zur Halbschattengleichheit, und stellt den Kompensator auf das Mittel aus diesen seinen beiden Einstellungen bleibend ein, das uns die Phasendifferenz beider Komponenten ergibt. Dann wird der Analysator im einen Sinne und im anderen Sinne um seine Achse jeweils bis zur Halbschattengleichheit gedreht; das Mittel aus beiderlei Einstellungen ergibt das gesuchte Azimut. Jede von diesen Einstellungen wurde bei allen meinen Messungen dreimal gemacht. Die Mittel aus je 2×3 Einstellungen stehen in der nachfolgenden Tab. 1 und es stellen dar: Die Zahlen der 1. horizontalen Reihen die Einfallswinkel ϵ , die Zahlen der 2. Reihen die Mittel der Kompensatortrommelablesungen κ , die Zahlen der 3. und der folgenden Reihen die Mittel der Analysatorablesungen α , wobei bemerkt werden muß, daß bei der Analysator Nicolstellung, bei der vertikal polarisiertes Licht am besten hindurchgelassen wurde, sein Teilkreis $91^\circ 48,75'$ zeigte. Um also die Angaben des Analysators auf Azimute zu bringen, wären sämtliche Zahlen der dritten und der folgenden horizontalen Reihen um $1^\circ 48,75'$ zu verkleinern. Wenn es uns aber nur auf den Verlauf der Änderungen ankommt, ist diese Verkleinerung der Werte nicht erforderlich.

Tabelle 1.

θ	28° 18,5'	33° 18,5'	38° 18,5'	43° 18,5'	48° 18,5'	53° 18,5'
α_1	5586,0	5584,7	5590,1	5569,1	5561,6	5512,8
α_2	129° 41,5'	125° 27,8'	120° 22,2'	114° 40,3'	107° 42,0'	100° 12,3'

θ	55° 53'	56° 53'	57° 29'	57° 53'	58° 14'	58° 34'
α_1	5418,9	5339,2	(5206,0)	5073,4	(4922,0)	(4780,0)
α_2	96° 9,3'	94° 34,8'	93° 54,5'	93° 35,2'	93° 34,7'	93° 48,7'
				93 20,8		
				[92 41,5]		
				[93 88,7]		

θ	58° 53'	59° 14'	59° 29'	59° 44'	59° 53'	
α_1	4686,9	(4600,0)	(4550,0)	(4520,0)	4490,9	
α_2	93° 44,5'	94° 15,0'	94° 36,5'	94° 50,3'	95° 13,0'	
			[94 26,7]	[94 56,5]		

θ	55° 53'	56° 23'	56° 53'	57° 23'	57° 53'	58° 23'
α_1	(4077,0)	(4050,0)	(4000,0)	(3910,0)	(3730,0)	(3530,0)
α_2	87° 37,8'	88° 19,7'	89° 8,5'	89° 42,3'	90° 6,0'	90° 4,5'
	[87 56,7]	[88 43,7]	[89 48,2]	[89 58,8]	90 13,0	[90 6,5]
					[90 12,7]	
					[90 23,7]	

θ	58° 53'	59° 23'	59° 53'	60° 53'	61° 53'	62° 53'
α_1	(3350,0)	(3221,8)	3136,5	3103,5	3052,4	3009,6
α_2	89° 52,0'	89° 5,7'	88° 18,5'	86° 49,0'	85° 14,3'	83° 27,5'
	[90 2,5]	[89 29,5]	88 27,2			
			88 21,7			

θ	63° 53'	66° 12'	71° 12'	76° 12'	81° 12'	
α_1	3001,5	2977,3	2956,8	2951,8	2950,3	
α_2	81° 58,3'	77° 32,3'	69° 31,0'	61° 35,2'	54° 22,3'	

Die Werte der Einfallswinkel dieser Tabelle sind so gewählt, daß die Stufen aufeinander folgender Winkel im allgemeinen um so kleiner sind, je näher die Winkel dem Haupteinfallswinkel liegen. Die Werte der oberen Hälfte der Tabelle

sind in der Richtung von kleinen zu großen Einfallswinkeln, die Werte der unteren Hälfte in umgekehrter Richtung beobachtet. Bei den einander nahestehenden Endwerten beider Tabellenhälften findet man gleiche Einfallswinkel, denen aber ganz verschiedene Kompensatoreinstellungen α_1, α_2 und ver-

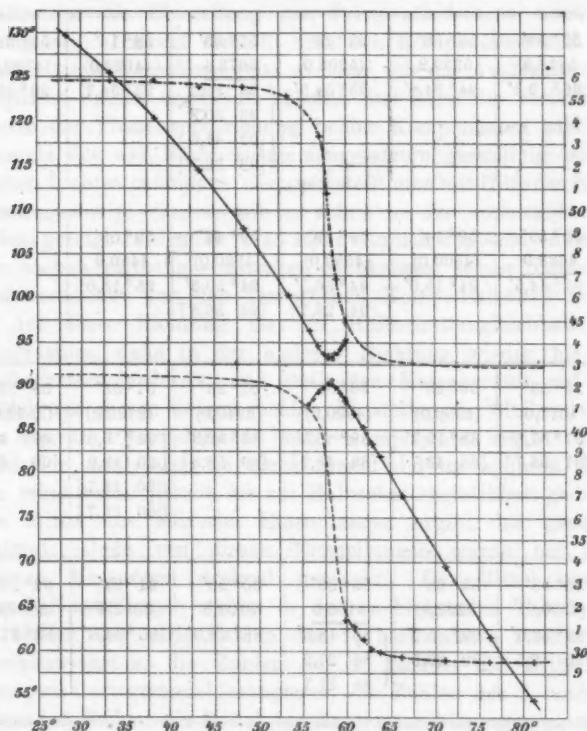


Fig. 1.

schiedene Analysatoreinstellungen α_1, α_2 in der oberen und in der unteren Tabellenhälfte entsprechen, so daß weder die Kompensator- noch die Analysatorkurven, die aus beiden Tabellenhälften konstruiert werden (Fig. 1), in stetiger Weise ineinander übergehen. In der Figur sind die Einfallswinkel die Abszissen, die Kompensatorablesungen einerseits, die

Analysatorablesungen andererseits die Ordinaten. Wir betrachten zuerst die beiden oberen Kurven für kleinere Einfallswinkel, die strichpunktierte Kompensatorkurve¹⁾ und die ausgezogene Analysatorkurve. (Alle vier Kurven sind zum Zwecke besserer Vergleichung einander möglichst nahe in das Koordinatensystem eingezeichnet.) Den Polarisationswinkel suchen wir da, wo die vertikal polarisierte Komponente nahezu verschwindet, also nach unserer Figur bei einem Einfallswinkel von etwa $58^{\circ} 0'$. Den Haupteinfallswinkel suchen wir da, wo die beiden Komponenten des reflektierten Lichtbündels einen Gangunterschied von einer Viertelwellenlänge besitzen, hier bei der Kompensatoreinstellung 3590,0, wie sich aus den Kompensatorkurven als bester Wert ergibt.²⁾ Da der Gangunterschied beider Komponenten beim Einfallswinkel Null verschwindet, beim Einfallswinkel 90° aber einer Halbwelle gleich kommt, so können wir aus der Kurve und aus den Kompensatorverschiebungen, die einer Wellenlänge entsprechen (vgl. p. 991), leicht den Kurvenpunkt bestimmen, der einer Viertelwellenlänge Gangunterschied zukommt: Wir finden ihn beim Einfallswinkel $58^{\circ} 15'$. Der Unterschied beider der Figur entnommenen Winkel $58^{\circ} 0'$ und $58^{\circ} 15'$ ist nicht groß, er beträgt $15'$, und man kann daher die Vermutung Jamins, der Polarisationswinkel einer Substanz sei ihrem Haupteinfallswinkel gleich, im Hinblick auf die vorliegenden Kurven nicht von der Hand weisen und zwar um so weniger, als doch die Analysatorkurve ein ziemlich breites Minimum besitzt, das auch den Einfallswinkel $58^{\circ} 15'$ noch in sich aufnimmt. Ganz dasselbe Ergebnis liefern die beiden unteren Kurven der Figur, die den großen Einfallswinkeln entsprechen. Diese durch die

1) Soweit die Kompensatorkurven nicht beobachtet sind, habe ich sie in einfacher Strichelung fortgesetzt, indem ich die dort wirklich beobachtete Kompensatorkurve um den der Phasendifferenz π entsprechenden Wert im Koordinatensystem hinauf- oder hinunterschob.

2) Dieser Wert zeigt von dem der vorhergehenden Arbeit eine ziemlich Abweichung (3566,8 aus 4237,4 – 670,6, vgl. p. 991, 992), die davon herrührt, daß ich bei den Orientierungen der ersten Versuche noch nicht denselben Grad der Präzision erreicht hatte, wie bei den letzten Versuchen; in der vorhergehenden Arbeit habe ich aber die Orientierungsart beschrieben, die sich als die beste bewährt hat.

Jaminschen und durch meine Versuche wahrscheinlich gemachte Gleichheit des Polarisations- und des Haupteinfallswinkels für Glas (und vielleicht für alle durchsichtigen Substanzen) ist jedenfalls von Bedeutung. Sie sagt aus: Bei jedem Einfallswinkel erhält man eine bestimmte Phasendifferenz beider reflektierten Komponenten, der parallel und der senkrecht zur Einfallsebene polarisierten; wenn aber diese Phasendifferenz $\pi/2$ beträgt, wird die letztere Komponente am wenigsten reflektiert, dringt am stärksten in die Substanz ein. Es scheint genauerer Prüfung wert, ob dieses Zusammenfallen für alle durchsichtigen Substanzen gilt und wie es sich in dieser Beziehung mit den metallisch reflektierenden Substanzen verhält. Mit meinem Halbschattenanalysator lassen sich diese Verhältnisse gewiß viel genauer untersuchen, als es bis dahin möglich war.

3. Zu den Zahlen der Tab. 1 ist im einzelnen noch folgendes zu bemerken: Die unterstrichenen Kompensatormittelwerte sind nicht wie die übrigen nur aus sechs, sondern aus 12 Einzelablesungen gewonnen. Wurde nämlich hier nach dem oben angegebenen Verfahren das Analysatornicol auf Dunkel gestellt, so änderte sich seine (geringe) Helligkeit bei den Verschiebungen des Kompensatorkeiles so wenig, daß keine Halbschattengleichheit mehr zustande kam. Daher drehte ich hier den Analysator zuerst im *einen* Sinne gegen die Nähe der Halbschattengleichheit und suchte die dazu gehörigen Kompensatoreinstellungen für Halbschattengleichheit, aus denen ich das Mittel bildete; dann drehte ich den Analysator im *anderen* Sinne über seine Dunkelstellung hinaus in die analoge symmetrische Stellung und suchte in dieser das entsprechende Kompensatormittel. Das Gesamtmittel aus diesen beiden fast übereinstimmenden Einzelmitteln ergab mir dann die wirkliche Phasendifferenz der beiden Komponenten. Hier 12 Einzelablesungen zur Mittelbildung heranzuziehen hatte um so mehr Berechtigung, weil eben bei diesen Einstellungen die Nicolhelligkeit durch die Kompensatorverschiebungen nur wenig geändert wurde, so daß die Einstellungen entsprechend schwieriger und weniger genau wurden. Um hierbei wenigstens die größtmögliche Genauigkeit zu erzielen, drehte ich den Analysator jeweils gerade so weit gegen seine Halbschatten-

stellung hin, daß die für Halbschattengleichheit nötigen beiderseitigen Kompensatoreinstellungen um die Phasendifferenz π auseinander lagen. Denn in diesen Stellungen ändert eine kleine Verschiebung des Kompensators die Helligkeit des Analysatornicols am stärksten, bei den doppelt so weit auseinander liegenden Kompensatorstellungen wären die Änderungen am geringsten. Bei einigen Kompensatorwerten (in unmittelbarer Nähe des Haupteinfallswinkels) wurde freilich nicht in der soeben beschriebenen Weise von zwei Analysatorstellungen ausgegangen, die symmetrisch zur Analysatordunkelstellung lagen, sondern von zweien, die beide durch Drehen des Analysators aus seiner Dunkelstellung nach derselben Seite hin erhalten wurden. Die in solcher Weise beobachteten Kompensatorwerte passen aber nicht weniger gut als die anderen in die Tabelle und in die Kurven hinein. Diese Prüfung unternahm ich nämlich, weil man in der Nähe des Haupteinfallswinkels durch Drehung des Analysators um mehrere Grade im einen Sinne in das Gebiet der oberen, im anderen Sinne in das Gebiet der unteren Kompensatorkurve der Zeichnung gelangt. Dementsprechend geht das Analysatornicol bei der Verschiebung des Kompensators um dieselben Beträge im einen Falle von Halbschattengleichheit zu Halbschattengleichheit durch Dunkel, im anderen Falle aber durch Hell hindurch. Es entspricht dies dem Sprung um den Gangunterschied $\lambda/2$ beider Strahlen, wenn man für denselben Einfallswinkel den Analysator auf einen Punkt der oberen oder auf einen Punkt der unteren Analysatorkurve einstellt, wie auch aus der Figur ersichtlich ist.

Die in runde Klammern () eingeschlossenen Kompensatorwerte sind nicht in der beschriebenen Weise bestimmt, sondern einfach den vorliegenden Kurven der Figur entnommen, gegebenenfalls unter Subtraktion oder Addition des dem Gangunterschied $\lambda/2$ entsprechenden Wertes der Kompensatorverschiebung zur experimentell für den betreffenden Winkel ermittelten anderen Kompensatorkurve. Die in eckige Klammern [] eingeschlossenen Analysatorwerte sind nicht durch die beschriebenen Halbschatteneinstellungen, sondern durch Analysatornicol-Dunkeleinstellungen nach Art der gewöhnlichen Nicol-dunkeleinstellungen (vgl. p. 987) gewonnen worden. Sie sollen

zeigen, daß beiderlei Einstellungsarten zu denselben Mittelwerten führen, soweit es die Fehlergrenze voraussehen läßt, daß also meiner Halbschattenmethode kein wesentlicher systematischer Fehler anhaftet. Allerdings sind die Dunkelwerte im allgemeinen um ein geringes größer als die Halbschattenwerte; jene Werte sind aber selbstverständlich ungenauer als diese, und außerdem ist es leicht möglich und sogar wahrscheinlich, daß ich beim Rechtsherumdrehen auf größte Dunkelheit leichter den Teilkreis etwas über das Ziel hinausschob, als bei dem unbequemerem Linksherumdrehen.

Wo mehrere Analysatorablesungen ohne oder mit eckigen Klammern bei demselben Einfallswinkel stehen, sind sie an verschiedenen Tagen, nach dem Verstellen und Abreiben des reflektierenden Glaskörpers, nach dem Herabnehmen des Kompensators oder des Analysators und des Kompensators erhalten worden, als Kontrollwerte. Man sieht, daß diese in verschiedener Weise erhaltenen Werte ziemlich gut miteinander übereinstimmen.

4. Die Genauigkeit der Einstellungen war begreiflicherweise für verschiedene Einfallswinkel verschieden. Die Kompensatorkurven fallen in der Nähe des Haupteinfallswinkels sehr rasch ab, weshalb hier die Kompensatoreinstellungen ungenauer sind als bei anderen Winkeln. Bei den Analysatorkurven ist wegen ihres horizontalen Verlaufes in der Nähe des Haupteinfallswinkels die Einstellungsgenauigkeit hier umgekehrt größer. Es schien mir nun nicht wichtig genug, alle abgelesenen Zahlen oder auch nur einen größeren Teil derselben zu veröffentlichen, weil diese Zahlen doch nur einen speziellen, für den bestimmten untersuchten Glaskörper gültigen Wert haben. Über die Einzelablesungen gibt ja auch die vorhergehende Arbeit Aufschluß. Dagegen mag erwähnt werden, daß bei sorgfältigsten (aber zeitraubenderen) Einstellungen des Analysators nach jedesmaligem Ausruhen seine Einzelleistungen beispielsweise nur um 1' voneinander, also nur etwa um 0,12 Promille des zu suchenden Mittelwertes von diesem abwichen; die schlechtesten Analysatoreinstellungen derselben Reihe wichen dagegen um 26' voneinander, also um etwa 3,2 Promille des zu suchenden Mittelwertes von diesem ab. Solche schlechteren Werte (von insgesamt 228 Einstellungen)

ergaben sich namentlich nach zu langem andauernden Einstellen und daraus folgender Ermüdung, oder wenn der Natriumvorrat schon zu sehr aufgezehrt und die Lichtintensität zu klein geworden war. Die besten Kompensatoreinstellungen wichen um 0,34 Promille, die schlechtesten (von insgesamt 150 Einstellungen) um nahezu 0,85 Proz. des für den Gangunterschied λ zu suchenden Mittelwertes von diesem ab, letzteres namentlich beim steilen Kurvenabfall. Auch die Kompensatoreinstellungen lassen sich aber weit genauer ausführen, wenn man mehr Zeit auf die Beobachtungen verwendet, oder wenn man sich an Halbschatteneinstellungen mehr und mehr gewöhnt hat. Die bei weitem Okularspalt ins Auge gelangende Lichtmenge ist groß genug, um ebenso bequem wie bei anderen Halbschattenapparaten einstellen zu können.

5. Schon früher (p. 987) habe ich erwähnt, daß man den Analysator auch auf stärkste Verdunkelung seines Nicols statt auf Halbschattengleichheit einstellen und daß man dabei gleichfalls eine größere Genauigkeit erwarten könne, als beim einfachen als Analysator verwendeten Nicol. Beim Einfallswinkel $59^{\circ} 53'$ habe ich drei verschiedene Einstellungsarten 1 bis 3 ausprobiert und die nebenstehenden Mittel α aus je 6 Ablesungen, sowie die größten Differenzen δ der Einzelleistungen vom Mittelwert gefunden, nämlich:

1. Einstellung auf das letzte Verschwinden des Nicolhalbkreises beim Übergang von Hell zu Dunkel, abwechselnd von beiden Seiten her:

	87° 34'	88° 37'	
	38	33	
	18	89 14	
Mittel	87° 30'	88° 48'	$\alpha = 88^{\circ} 9,0'; \delta = 4,8$ Promille.

2. Einstellung auf das erste Erscheinen des Nicolhalbkreises beim Übergang von Dunkel zu Hell, abwechselnd nach beiden Seiten hin:

	85° 47'	90° 59'	
	56	39	
	47	91 13	
Mittel	85° 50'	90° 57'	$\alpha = 88^{\circ} 23,5'; \delta = 3,3$ Promille.

3. Einstellung auf Halbschattengleichheit zu beiden Seiten der Dunkelstellung:

	80° 50'	96° 4'	
	47	95 59	
	52	96 11	
Mittel	80° 49,7'	96° 4,7'	$\alpha = 83^{\circ} 27,2'; \delta = 1,2$ Promille.

Man sieht, daß auch die beiden durch Nicoldunkeleinstellung erhaltenen Werte des Azimuts α genügend mit den anderen in der Tabelle für den genannten Winkel angegebenen Werten übereinstimmen, und daß also nicht etwa zu befürchten ist, die Halbschatteneinstellungen geben ganz andere Mittelwerte als die Nicoldunkeleinstellungen selber.

6. Ein Fehler in der Einstellung des Kompensatorkeiles kann in der Nähe des Haupteinfallswinkels auf die Analysatoreinstellung, also auf das beobachtete Azimut, nur von geringem Einfluß sein, wie aus den Kurven der Fig. 1 ersichtlich ist: Bei großen Änderungen der Kompensatorwerte α ändern sich die Analysatorwerte α nur wenig, weil hier die Analysatorkurven ihre Maximal- bzw. ihre Minimalwerte haben. In der Tat fand ich beim Einfallswinkel $57^{\circ} 53'$ die beiden Azimutwerte:

$$93^{\circ} 20,8' \quad \text{und} \quad 90^{\circ} 13,0',$$

wenn ich den Kompensatorkurven die Werte:

$$5073,4 \quad \text{und} \quad 3730,0$$

entnahm und den Kompensator auf diese einstellte. Änderte ich dagegen die Kompensatoreinstellungen um 30—50 Trommelteile, also z. B. auf die Werte:

$$5040,5 \quad \text{und} \quad 3782,9,$$

so erhielt ich die etwas anderen Azimutwerte:

$$93^{\circ} 21,7' \quad \text{und} \quad 90^{\circ} 9,0'.$$

7. Um zu prüfen, ob Drehungen des Kompensators um die Fernrohrachse einen größeren Einfluß haben, drehte ich den Kompensator um etwa einen Grad im einen Sinne, dann um etwa einen Grad im anderen Sinne über seine zur Goniometerachse senkrechte Stellung hinaus und erhielt mit dem Analysator die abweichenden Azimute:

$$94^{\circ} 32,5' \quad \text{und} \quad 90^{\circ} 44,8'$$

bei der einen, aber

$$92^{\circ} 35,8' \quad \text{und} \quad 89^{\circ} 42,2'$$

bei der anderen Drehrichtung. Diese Orientierung des Kompensators hat daher, wie sich erwarten ließ, einen großen Einfluß auf das Resultat; die Azimutänderung würde z. B. bei zirkulärpolarisiertem reflektierten Licht der genannten Kompensatorumdrehung unmittelbar gleich sein. Ursprünglich hatte ich mit einer Kompensatororientierung gearbeitet, die nach der mechanischen Bearbeitung der Metallteile des Kompensators und des Goniometers möglichst gut gewählt worden war. Ich stellte dann die Goniometerachse mit der Libelle vertikal und das Kompensatorgehäuse mit derselben Libelle horizontal. Zuletzt orientierte ich aber den Kompensator immer in der Weise, daß ich nach der Bestimmung der gekreuzten Stellung von Polarisator und Analysator (der eine vertikal, der andere horizontal) den Kompensator zwischen sie hineinbrachte und um die Fernrohrachse so lange drehte, bis der Analysator wieder dieselben Halbschattenstellungen aufwies, wie ohne den Kompensator.

8. Von der vorläufigen Voraussetzung¹⁾ ausgehend, daß das von durchsichtigen Substanzen unter ihrem Polarisationswinkel zurückgeworfene Licht vollständig geradlinig polarisiert sei, unter dem Einfallswinkel also, für den nach dem Brewsterschen Gesetz der in die Substanz eindringende und der zurückgeworfene Strahl aufeinander senkrecht stehen, hatte ich zuerst mit einer der Goniometerachse parallelen Glasfläche, in die ich aus dem Spaltrohr Licht etwa unter dem Polarisationswinkel einfallen ließ, den Analysator nur in die Nähe seiner Dunkeleinstellung gebracht; dann schob ich das polarisierende Nicol ein und orientierte durch seine Hin- und Herdrehungen bis zur Halbschattengleichheit des den reflektierten Strahl aufnehmenden Analysators vorerst dieses. Nachher suchte ich erst die zum Polarisator senkrechte Analysatorstellung nach dem Halbschattenprinzip auf, ohne die reflektierende Glasfläche. Als ich später sah und auch in der Literatur namentlich durch Jamins Arbeiten bestätigt fand, daß das vom Glas unter seinem Polarisationswinkel reflektierte Licht niemals vollständig polarisiert sei, wie auch aus meinen Kurven Fig. 1 zu ersehen ist, so stellte ich nun zuerst den

1) F. Kohlrausch, Lehrb. der prakt. Physik, 10. Aufl. p. 305. 1905.

Analysator mit Hilfe der Glasreflexion nach dem Halbschattenprinzip genau auf Dunkel ein, dann erst den Polarisator. Dabei erhielt ich eine um $2^{\circ}42'$ von der früheren verschiedene Einstellung des Polarisators. Nun mußte ich durch Drehungen des Polarisators um die Spaltrohrachse untersuchen, ob nicht etwa die ins Glas eindringende Komponente doch beim Polarisationswinkel für die Reflexion vollständig verloren gehe. Die Einstellungen wurden beim Einfallswinkel $58^{\circ}9'$ gemacht, der nach den damaligen Messungen dem Polarisationswinkel am besten zu entsprechen schien. Ich fand für die Nicolstellungen ν des Polarisators und für die der Fig. 1 entnommenen zu $58^{\circ}9'$ gehörenden Kompensatorstellungen $\alpha_1 = 3620,0$ und $\alpha_2 = 4962,3$ die entsprechenden Azimute α_1 und α_2 , wie sie in nebenstehender Tab. 2 angegeben sind:

Tabelle 2.

ν	$122^{\circ}48'$	$142^{\circ}24'$	$143^{\circ}54'$	$145^{\circ}24'$	$160^{\circ}0'$
α_1	91 45,3'	90 36,2'	90 21,0'	90 20,7'	88 37,2'
α_2	92 15,3	93 26,2	93 32,3	93 42,3	95 43,3
δ	30,0	2 50,0	3 11,3	3 21,6	7 6,1

Dabei entspricht der Winkel $143^{\circ}54'$ der Polarisatorstellung, die zuerst als die richtige erschien, und bei der deshalb alle Beobachtungen, wie sie in der Tab. 1 enthalten sind, ausgeführt wurden. Wenn dagegen das einwandfreiere in der vorhergehenden Arbeit (p. 988) angegebene Einstellungsverfahren für Analysator und Polarisator durchgeführt wurde, so erhielt man $141^{\circ}12'$ als Winkel, auf den der Polarisator einzustellen war, sofern das in die spiegelnde Fläche einfallende Licht genau unter 45° zur Einfallsebene geradlinig polarisiert sein sollte. Aus den Differenzen δ der beiden Azimute für die beiden um $\lambda/2$ verschiedenen Kompensatoreinstellungen α_1 und α_2 (auf annähernd $\lambda/4$ und auf $3\lambda/4$ Gangunterschied beider Strahlen) ersieht man, daß diese Differenz in dem weiten Bereich obiger Messungen doch nie Null wird; für den richtigen Einfallswinkel $141^{\circ}12'$ interpolieren wir für δ $2^{\circ}37,4'$, so daß also die unter dem Polarisationswinkel nahezu verschwindende (senkrecht zur Einfallsebene polarisierte) reflektierte Komponente das Azimut des reflektierten Lichtes doch immer

noch um $1^{\circ} 18,7'$ zu drehen vermag. Von einem völligen Verschwinden dieser Komponente kann also niemals die Rede sein. Man sieht aber, daß das Azimut des einfallenden Strahles bei den in die Tab. 1 aufgenommenen Versuchen um $2^{\circ} 37,4'$ in der Richtung gedreht war, die dem senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Licht eine etwas größere Intensität sicherte, als dem parallel zur Einfallsebene polarisierten Licht.

9. Das zu diesen Messungen benutzte Glasprisma diente auch in der vorhergehenden Arbeit (p. 995) zum Zwecke der Bestimmung des Haupteinfallswinkels und des Hauptazimuts. Dort erhielten wir als Haupteinfallswinkel $57^{\circ} 56,65'$. Nun wurde nochmals eine Reihe von Beobachtungen in der Weise angestellt, daß für einige zu beiden Seiten des Haupteinfallswinkels etwa gleich verteilte Einfallswinkel bei einer geeigneten Analysatoreinstellung ($84^{\circ} 15'$) nach dem Halbschattenprinzip diejenige Kompensatorstellung gesucht wurde, der die stärkste Verdunkelung des Analysatornicols entsprach, und zwar mit Reflexion einmal nach links, einmal nach rechts vom Spaltrohr aus. Der Kompensatoreinstellung 3590,0 mußte nach unseren Kompensatorkurven der Gangunterschied $\lambda/4$ beider reflektierten Komponenten, also auch der Haupteinfallswinkel entsprechen. Ich fand aus je sechs Kompensatorablesungen zu Einfallswinkeln ϵ , statt derer hier die am Goniometerteilkreis abgelesenen Winkel γ angegeben werden, die Kompensatormittel α , wie sie im folgenden angegeben sind:

γ	$6^{\circ} 40'$	$7^{\circ} 40'$	$8^{\circ} 40'$	$133^{\circ} 20'$	$134^{\circ} 20'$	$135^{\circ} 20'$
α	3767,9	3564,7	3340,8	3363,6	3573,4	3752,3

Durch Interpolation findet man der Kompensatorstellung 3590,0 entsprechend für die Reflexion nach rechts und nach links die beiden Winkel $\gamma_1 = 7^{\circ} 29,9'$ und $\gamma_2 = 134^{\circ} 29,9'$; ihre Differenz ist $\delta = 127^{\circ} 0'$, also der Haupteinfallswinkel

$$90^{\circ} - \frac{\delta}{4} = 58^{\circ} 15'.$$

Dieser Wert des Haupteinfallswinkels ist der Reduktion der für die Versuchsreihe Tab. 1 abgelesenen Teilkreiswinkel auf Einfallswinkel zugrunde gelegt worden. Er weicht vom Polarisationswinkel derselben Versuchsreihe um $15'$ ab; von dem

zwei Monate früher gefundenen, in der vorhergehenden Arbeit angegebenen Haupteinfallswinkel weicht er um etwa $18'$ ab, welche Differenz zum Teil auf Beobachtungsfehler, namentlich aber auf die nicht einwandfreie Orientierung vor der Erkenntnis der wahren Verhältnisse bei der Reflexion an durchsichtigen Substanzen (vgl. p. 1009) geschoben werden muß. Um diesen Überlegungen Rechnung zu tragen, nahm ich zum Schluß nochmals eine ganz neue, möglichst einwandfreie Orientierung des ganzen Polarimeters vor, wie sie in der vorhergehenden Arbeit als normale Orientierung vorgeschrieben ist. Bei dieser Einstellung fand ich $3601,1$ als die Kompensatorstellung, die den Gangunterschied $\lambda/4$ beider reflektierten Komponenten entsprach; ferner ergaben sich zu den Teilkreiswinkeln γ die Kompensatorablesungen α und die Analysatorstellungen α_1 und α_2 (für die um $\lambda/2$ Gangunterschied voneinander verschiedenen zugehörigen Kompensatorstellungen, wie die Fig. 1 zeigt), sowie ihre Differenzen δ :

γ	$45^\circ 40'$	$46^\circ 40'$	$172^\circ 40'$	$173^\circ 40'$
α	3653,6	3450,3	3626,2	3873,4
α_1	—	—	$90^\circ 33,2'$	$90^\circ 12,3'$
α_2	—	—	93 17,5	93 32,2
δ	—	—	2 44,3	3 19,8

Aus diesen Zahlen berechnen sich zu den beiderseitigen Kompensatoreinstellungen $3601,1$ die Teilkreiswinkel $45^\circ 55,5'$ und $172^\circ 34'$, aus deren Differenz sich der Haupteinfallswinkel $58^\circ 20,4'$ ergibt, $5,4'$ größer als der wohl ungenauere aus den vorhergehenden Versuchen gefolgerte Wert. Man sieht ferner, daß bei dem Teilkreiswinkel $172^\circ 40'$, der nahezu dem Haupteinfallswinkel entspricht, die Differenz $\delta = 2^\circ 44,3'$ beider Analysatorwerte α_1 und α_2 (welche Werte als kleine Kreise in die Fig. 1 eingetragen sind) nahezu der weiter oben (p. 1010) auf anderem Wege gefundenen Differenz $\delta = 2^\circ 37,4'$ entspricht. Es kann also hierdurch die Folgerung, die senkrecht zur Einfallsebene polarisierte reflektierte Komponente verschwinde nie vollständig, bei keinem Einfallswinkel, nur bestätigt werden. Bei dem um 1° größeren Teilkreiswinkel, der einer Änderung des Einfallswinkels um nur $\frac{1}{2}^\circ$ entspricht, ist die genannte Differenz δ schon wieder $3^\circ 19,8'$ geworden, das Minimum

von δ ist also wie in allen anderen Versuchen beim Haupteinfallswinkel selber zu suchen.

10. Um den Haupteinfallswinkel mit dem Polarisationswinkel vergleichen zu können, wie sich dieser nach dem Brewsterschen Gesetz aus dem Brechungsverhältnis ergibt, bestimmte ich das Brechungsverhältnis des Prismas nach der Methode der Minimalablenkung und fand den Prismenwinkel $\varphi = 60^\circ 0,0'$, die Minimalablenkung $\delta = 51^\circ 0,9'$, also daraus das Brechungsverhältnis:

$$n = 1,6484 = \operatorname{tg} \omega$$

und den Polarisationswinkel

$$\omega = 58^\circ 45,4'.$$

Dieser Wert ist noch um $25'$ größer als der genaueste für den Haupteinfallswinkel gefundene Wert $58^\circ 20,4'$. Ich glaube nicht, daß diese Differenz nur auf Beobachtungs- und Einstellungsfehler zurückgeführt werden könne. Das Prisma selber ist gut plan geschliffen und vor wenigen Jahren von Schmidt & Haensch bezogen worden.

11. Nun untersuchte ich ein zweites älteres Prisma unbekannter Herkunft, das schon vor etwa 13 Jahren für die Kaiserl. Post- und Telegraphenschule bezogen worden war (das Flintglasprisma einer Prismencombination), weil dies Prisma nach Vorversuchen einen besonders geringen Haupteinfallswinkel zeigte. Hier untersuchte ich aber nur die dem Haupteinfallswinkel unmittelbar benachbarten Einfallswinkel, um zu sehen, ob der Charakter der Kompensator- und der Analysatorkurven sich gleich bleibe, wie beim ersten Prisma, ob namentlich die Phasendifferenz $\pi/2$ der beiden reflektierten Komponenten ($\lambda/4$ Gangunterschied) wiederum mit der stärksten Einschnürung der Analysatorkurven zusammenfalle. Man sieht aus der nachstehenden Tab. 3 und aus der mit

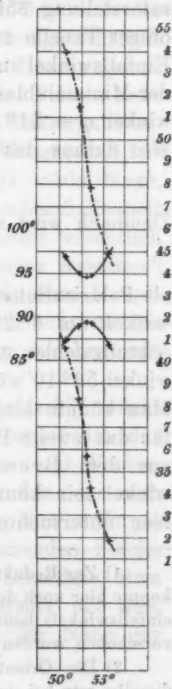


Fig. 2.

Tabelle 3.

$\varepsilon^2)$	$50^\circ 44'$	$52^\circ 14'$	$53^\circ 14'$	$53^\circ 44'$	$55^\circ 44'$
n_1	5400,0	5150,1	4900,8	4779,6	4493,4
α_1	$96^\circ 53,0'$	$95^\circ 0,0'$	$94^\circ 30,3'$	$94^\circ 47,5'$	$97^\circ 16,0'$
n_2	4057,1	3825,2	3571,3	3423,6	3183,8
α_2	$87^\circ 15,0'$	$88^\circ 50,8'$	$89^\circ 24,7'$	$89^\circ 7,0'$	$86^\circ 44,0'$

diesen Werten konstruierten Fig. 2, daß dieses Zusammenfallen tatsächlich auch hier stattfindet. Der Haupteinfallswinkel, der durch den Gangunterschied $\lambda/4$ beider Komponenten gekennzeichnet ist, fällt, soweit die Zahlen und die Kurven es erkennen lassen, mit dem Winkel zusammen, unter dem nahezu nur noch die eine der beiden Komponenten reflektiert wird. Diesem Gangunterschied entspricht nämlich nach früherem²⁾ die Kompensatorstellung 3590,0, und wenn wir durch Interpolation aus obiger Tabelle zu dieser Kompensatorstellung den zugehörigen Einfallswinkel suchen, so finden wir $53^\circ 10'$. Nach der Methode der Minimalablenkung ergab sich für dieses Prisma als Prismenwinkel $\varphi = 21^\circ 46,0'$, als Minimalablenkung $\delta = 15^\circ 46,8'$ und also daraus das Brechungsverhältnis:

$$n = 1,7045 = \operatorname{tg} \omega.$$

Demnach wird aus dem Brewsterschen Gesetz

$$\omega = 59^\circ 36,0'$$

als Polarisationswinkel gefunden; er weicht vom Haupteinfallswinkel um $6^\circ 26'$ ab, welche Differenz durch keine Beobachtungsfehler mehr erklärt werden kann. Dem Polarisationswinkel $53^\circ 10'$ würde das Brechungsverhältnis 1,335 entsprechen. Man könnte also aus diesem Ergebnis den Schluß ziehen, daß für das zweite Prisma der Haupteinfallswinkel *nicht* gleich dem aus dem Brewsterschen Gesetz berechneten Polarisationswinkel sein könne und daß diese Beziehung auch für das erste hier untersuchte Prisma nicht genau stimme. Andererseits

1) Zur Reduktion von Teilkreiswinkeln auf wirkliche Einfallswinkel konnte hier auch der schon p. 1011 gefundene Wert des (doppelten) Haupteinfallswinkels benutzt werden, weil der Teilkreis selber inzwischen nicht verschoben worden war.

2) Die Orientierung des Polarimeters war bei diesen Versuchen dieselbe wie bei den in Tab. 1 dargestellten Versuchen.

ist es doch merkwürdig, daß der Haupteinfallswinkel bei beiden Prismen mit dem Minimalwert des reflektierten Lichtes zusammenfällt, durch den ja der Polarisationswinkel auch definiert ist.

12. Bei genauer Besichtigung dieses zweiten Prismas hatte ich bemerkt, daß seine Flächen namentlich in der Nähe der Kanten nicht gut eben geschliffen waren und daß überdies trotz gründlichen Abreibens mit weichem Leder diese Flächen im reflektierten Licht Farbenercheinungen zeigten, etwa wie Farben dünner Blättchen. Ich kam also auf die Vermutung, das Glas dieses Prismas könnte an der Oberfläche durch Aufnahme fremder Substanzen und entsprechende chemische Umwandlung seine Eigenschaften geändert und ein neues Brechungsverhältnis angenommen haben, das sich nur durch den geänderten Haupteinfallswinkel, nicht aber durch das nach der Methode der Minimalablenkung bestimmte Brechungsverhältnis des gesamten Prismas erkennen ließe. Das Brechungsverhältnis 1,335 legte auch den Gedanken nahe, das Prisma habe vermöge seiner Oberflächenbeschaffenheit eine Wasserhaut erhalten, da 1,3335 das Brechungsverhältnis des Wassers bei 18° für Natriumlicht ist. In der Tat weiß man ja schon lange, daß z. B. bei der Metallreflexion die Oberflächenbeschaffenheit der Spiegel eine von dem verwendeten Poliermittel wesentlich abhängige Rolle spielt. Auch ist durch Drudes Arbeiten¹⁾ bekannt, daß für frische Spaltflächen von Kristallen Haupteinfallswinkel und Hauptazimut andere Werte haben, als für ältere Spaltflächen, weil diese Flächen sich an der Luft mit der Zeit ändern.

Da längeres Reiben mit weichem Leder die farbig reflektierende Schicht des Prismas nicht beseitigte, wusch ich das Prisma mit konzentrierter Salpetersäure und dann mit Wasser, ohne daß sich nach dem Trocknen ein Verschwinden oder auch nur eine Abnahme der farbigen Schicht zeigte. Nun entfernte ich eine geringe Schichtdicke der zu untersuchenden Fläche durch längeres Reiben mit Pariserrotpapier, beseitigte etwa auf der Fläche verbliebene Reste des Pariserrots mit dem weichen Leder, untersuchte wieder einige in der Nähe der

1) P. Drude, Wied. Ann. 34. p. 489. 1888.

beiderseitigen Haupteinfallswinkel (links und rechts) liegende Einfallswinkel bei fester Analysatorstellung ($84^{\circ} 15'$ wie oben p. 1011), indem ich nach dem Halbschattenprinzip die Kompensatorstellung ermittelte, die die stärkste Verdunkelung des Analysatornicols ergab, und fand die Werte:

γ	$178^{\circ} 0'$	$179^{\circ} 0'$	$180^{\circ} 0'$	$321^{\circ} 40'$	$323^{\circ} 0'$	$323^{\circ} 40'$
α	3746,2	3576,1	3431,9	3394,1	3634,0	3713,6

Durch Interpolation findet man wieder die der Kompensatorstellung 3590,0 entsprechenden Winkel $\gamma_1 = 179^{\circ} 4,9'$ und $\gamma_2 = 322^{\circ} 53,6'$; ihre Differenz ist $\delta = 143^{\circ} 48,7'$, also der Haupteinfallswinkel $90^{\circ} - \delta/4 = 54^{\circ} 2,83'$, und das zugehörige Brechungsverhältnis $n = 1,378$. Durch das Waschen mit Salpetersäure und das Abreiben mit Pariserrot änderte sich also der Haupteinfallswinkel dieses Prismas um nahezu 1° . Weil mir das Abreiben mit Pariserrot das wirksamere Mittel schien, rieb ich die Fläche nochmals längere Zeit (eine halbe Stunde) in dieser Weise ab und fand bei unverändert gebliebenem Goniometerteilkreis zu den Winkeln γ die Kompensatorstellungen α :

γ	$321^{\circ} 20'$	$323^{\circ} 0'$
α	3520,4	3747,6

Für $\alpha = 3590,0$ interpolieren wir $\gamma = 321^{\circ} 50,6'$, d. h. $1^{\circ} 3'$ weniger als oben; die Beobachtung des Haupteinfallswinkels bei der Reflexion nach der anderen Seite hin muß also am Goniometerteilkreis ebensoviel mehr ergeben. δ wird $2^{\circ} 6'$ kleiner, der Haupteinfallswinkel $31,5'$ größer, also $54^{\circ} 34,3'$, und das zugehörige $n = 1,406$. Durch das neue Abreiben der Glasfläche ist also der Haupteinfallswinkel wieder um mehr als einen halben Grad größer geworden. Er nähert sich dabei etwas dem nach dem Brewsterschen Gesetz bestimmten Polarisationswinkel. Die Annahme erscheint sonach berechtigt, daß das betreffende Glasprisma in seinem Inneren ein wesentlich größeres Brechungsverhältnis besitze als an seiner Oberfläche, und daß aus diesem Grunde sein Haupt-

einfallswinkel nicht mit seinem nach Brewster berechneten Polarisationswinkel übereinstimme. Wahrscheinlich hängt damit die Farbenbildung an der Oberfläche dieses Glases (und auch anderer alt gewordener Gläser) zusammen. Mit dem Abbeschen Totalreflektometer fand ich in der Tat für die Oberflächenschicht dieses Prismas ein Brechungsverhältnis, das nach vorläufiger Bestimmung nur etwas größer als 1,4 war.

13. Auch das zweite Prisma untersuchte ich später nochmals, wie das erste Prisma, nachdem inzwischen das Polariometer in allen seinen Teilen aufs beste orientiert worden war. Als Haupteinfallswinkel fand ich aus ähnlichen Ablesungen wie oben $54^{\circ} 17,3'$. Allerdings war hier eine andere Stelle der Prismenfläche zur Reflexion benutzt worden. Nun erwärmte ich das Prisma auf dem Prismentischchen um etwa $40-50^{\circ}$, um eine allenfalls vorhandene Wasserhaut zu entfernen, und fand im warmen Zustand als Haupteinfallswinkel $53^{\circ} 57,9'$, also einen *kleineren* Winkel und eine Verkleinerung, nicht eine Vergrößerung des Brechungsverhältnisses, wie sie der Beseitigung der Wasserhaut entsprechen müßte. Nach dem Erkalten stieg der Haupteinfallswinkel wieder auf $54^{\circ} 10,7'$, welcher Wert folgenden Tages gefunden wurde. Nun erwärmte ich das Prisma auf über 100° und erhielt als Haupteinfallswinkel des erhitzten Prismas wieder den kleineren Wert $53^{\circ} 30,4'$, nach dem Erkalten wieder $53^{\circ} 40,7'$. Man sieht also, daß für die beobachteten Erscheinungen keine Wasserhaut verantwortlich gemacht werden kann.

14. Um zu prüfen, ob das zweite Prisma eine ganz zufällige Ausnahme der allgemeinen Regel der Gleichheit von Haupteinfallswinkel und aus dem Brewsterschen Gesetz berechnetem Polarisationswinkel sei, bestimmte ich in derselben Weise nach der Minimalablenkungsmethode noch die Brechungsverhältnisse von vier anderen Prismen, berechnete ihre Polarisationswinkel nach Brewster und maß dann ihre Haupteinfallswinkel. Ich fand dabei die in der Tab. 4 angegebenen Werte, in der zum Vergleich unter 1 und 2 die ersten beiden untersuchten Prismen nochmals angeführt sind. Die Zahlen 1, 2 . . . bedeuten darin die Prismennummern, ϵ die Haupteinfallswinkel, ω die Polarisationswinkel:

Tabelle 4.

1		2			
ε	57° 57'; 58° 15'; 58° 20,4'	53° 10';	54° 2,8';	54° 34,3';	54° 17,3'
ω	58° 45,4				59° 36,0

3	4	5	6	
ε	56° 11'	56° 14,5'	56° 47,5'	56° 35,5'
ω	56 26,3'	56 57	56 51,5	57 36

Bei allen diesen Prismen wird also der Polarisationswinkel ω mehr oder weniger größer als der Haupteinfallswinkel ε gefunden, bei Prisma 6 beträgt der Unterschied auch wieder 1°.

15. Als Schlußergebnisse für die Reflexion an durchsichtigem Glas können folgende als sehr wahrscheinlich aufgestellt werden:

1. Gewöhnliches unpolarisiertes Licht wird durch die Reflexion an Glas niemals, auch nicht unter dem Polarisationswinkel, in geradlinig polarisiertes, sondern nur in elliptisch polarisiertes Licht verwandelt.

2. Die senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Komponente verschwindet im reflektierten Licht nie; sie hat aber für den Haupteinfallswinkel einen kleinsten Wert.

3. Ist der Polarisationswinkel durch den Winkel definiert, für den die senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Komponente am wenigsten reflektiert wird, so fallen für die Glasoberfläche Haupteinfallswinkel und Polarisationswinkel zusammen. Daraus folgt aber

4. Aus dem nach der Methode der Minimalablenkung oder nach einer anderen die Brechung benutzenden Methode bestimmten Brechungsverhältnis von Glas kann der Polarisationswinkel nicht mit Sicherheit nach dem Brewsterschen Gesetz berechnet werden.

Halensee-Berlin, Juni 1908.

(Eingegangen 1. Juli 1908.)

9. *Über den Induktionsfunken und seine Wirkungsweise;*
von Adolf Heydweiller.

In zwei vorhergehenden Arbeiten¹⁾ habe ich den Einfluß von Funkenstrecken auf Kondensatorentladungen unter der Annahme erörtert, daß — abgesehen von einem zu vernachlässigenden Anfangsstadium — die Charakteristik der Funkenentladung dargestellt wird durch die Beziehung zwischen der Elektrodenspannung v und der Stromstärke i

$$(1) \quad v = a + \frac{b}{i}$$

mit den beiden Funkenkonstanten a und b , und war zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit der Erfahrung gelangt.

Nun hat neuerdings Hr. O. M. Corbino²⁾ auf derselben Grundlage unter Einführung gewisser vereinfachenden Annahmen auch die Theorie des Induktoriums bei Einschaltung von Funkenstrecken im Sekundärkreis entwickelt, die durch die Funkenstrecken entladenen Elektrizitätsmengen berechnet und mit einigen Beobachtungsreihen an Schließungsinduktionsströmen verglichen.³⁾ Diese Beobachtungen, die sich nur auf kleine Funkenlängen bis 1 mm erstrecken, ergaben eine leidliche Übereinstimmung mit der Berechnung.

Ähnliche Beobachtungen mit Öffnungsinduktionsströmen eines großen Ruhmkorff, die sich über einen größeren Bereich von Funkenlängen (0,05—6 mm) erstrecken, habe ich schon vor längerer Zeit mitgeteilt⁴⁾, und es liegt nahe, auch

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 19. p. 649. 1906; 25. p. 48. 1908.

2) O. M. Corbino, Atti Assoc. Elettrotecnica Italiana 11. 1907; N. Cim. (5) 15. p. 202, 303. 1908.

3) O. M. Corbino, Rendic. Lincei 16. p. 51. 1907; Physik. Zeitschr. 9. p. 411. 1908.

4) A. Heydweiller, Habilitationsschrift, Würzburg 1887; Wied. Ann. 38. p. 534. 1889.

an ihnen die Theorie zu prüfen. Zwar liegt, wie Hr. Corbino gezeigt hat, im Falle der Öffnungsströme die Sache nicht so einfach, wie bei den Schließungsströmen, da sich über die allmähliche Abnahme der Stärke des Induktionsstromes von dem in verschwindender Zeit erreichten Maximum bei Null Oszillationen überlagern, die durch Schwingungen im Primärkreise induziert werden.

Aber auf die entladene Elektrizitätsmenge, den zeitlichen Integralwert der Stromstärke, auf die es hier ankommt, haben diese Schwingungen geringen Einfluß, wie ich denn auch bei meinen Versuchen keine merkliche Änderung der entladenen Elektrizitätsmengen durch Anlegung des Kondensators an die primäre Unterbrechungsstelle erhielt. Ich entnehme daraus die Berechtigung, Hrn. Corbinos Theorie auch auf meine Versuche anzuwenden; denn eine wesentliche Voraussetzung derselben, daß das Ansteigen der induzierten Stromstärke bis zum Maximum in einer gegen die Stromdauer verschwindenden Zeit erfolgt, ist für die Öffnungsströme jedenfalls noch besser erfüllt, als für die Schließungsströme.

Bezeichnen wir mit W und L den Leitungswiderstand und die Selbstinduktion des Sekundärkreises, mit a und b die beiden Konstanten der eingeschalteten Funkenstrecke, mit i_2 die Maximalintensität des induzierten Stromes und mit q seine gesamte Elektrizitätsmenge, so ist nach Hrn. Corbinos Ableitungen:

$$(2) \quad q = \frac{L}{W} \left\{ i_2 - \frac{a^2}{\alpha - \beta} \log \left(1 + \frac{i_2}{a} \right) + \frac{\beta^2}{\alpha - \beta} \log \left(1 + \frac{i_2}{\beta} \right) \right\},$$

worin zur Abkürzung gesetzt ist

$$\alpha = \frac{a}{2W} \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{4bW}{a^2}} \right\},$$

$$\beta = \frac{a}{2W} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{4bW}{a^2}} \right\}.$$

Hr. Corbino setzt hierin

$$i_2 = \frac{M}{L} i_1,$$

wenn i_1 die Intensität des unterbrochenen oder geschlossenen Primärstromes und M der gegenseitige Induktionskoeffizient des Induktoriums ist.

Es ist aber nach obiger Gleichung auch

$$\frac{L}{W} i_2 = q_0$$

die den Sekundärkreis ohne Funkenstrecke bei gleichem i_1 durchlaufende Elektrizitätsmenge, wie unmittelbar aus Gleichung (2) folgt, wenn man darin $a = b = 0$ setzt. Es folgt also auch

$$(3) \quad q = q_0 + \frac{L}{W} \left\{ \frac{\alpha^2}{\beta - \alpha} \log \left(1 + \frac{q_0 W}{L \alpha} \right) - \frac{\beta^2}{\beta - \alpha} \log \left(1 + \frac{q_0 W}{L \beta} \right) \right\}.$$

Da bei meinen Versuchen die zusammengehörigen Werte von q und q_0 bestimmt worden sind, so eignet sich diese Form der Gleichung besser zu ihrer Prüfung.

Sie gilt aber nur, so lange $4bW/a^2 < 1$ ist, da für $4bW/a^2 > 1$ α und β komplex werden.

Indessen bleibt der Wert von q auch dann noch reell, worauf mich Hr. R. H. Weber freundlichst aufmerksam machte, und läßt sich auf die Form bringen:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} q &= q_0 + \frac{4bW}{a^2} \frac{q_0}{1 + \frac{2W^2}{aL} q_0} \\ &\quad - \frac{8b^2L}{a^3} \log \left(1 + \frac{aWq_0}{bL} + \frac{W^2q_0^2}{bL^2} \right). \end{aligned} \right.$$

Für den Grenzfall:

$$a^2 = 4br$$

gehen die beiden Gleichungen (3) und (4) über in

$$(5) \quad q = q_0 + \frac{q_0}{1 + \frac{2W^2}{aL} q_0} - \frac{aL}{W^2} \log \left(1 + \frac{2W^2}{aL} q_0 \right).$$

Nach diesen Gleichungen habe ich nun die Messungen der letzten meiner auf p. 1019 zitierten Arbeiten berechnet, die in den Tabellen 2—10 auf p. 545 ff. niedergelegt sind, unter Benützung der dort angegebenen Werte von W_0 (für W), $q_0 W_0$ und q .

Die Selbstinduktion L der Sekundärspule hatte ich damals zu $1,7 \cdot 10^3$ Henry bestimmt, und zwar war dieser Wert bestimmt worden mit einer Stromstärke von 0,5 Milliamp. Die

Selbstinduktion ist nun aber, und zwar in derselben Weise wie die gegenseitige Induktion, wegen der wechselnden Permeabilität des Eisenkernes abhängig von der Stromstärke.

Aus meinen Messungen kann ich entnehmen, daß für die den Werten q entsprechenden Maximalstromstärken im Sekundärkreis, die zwischen 8 und 18 Milliamp. liegen, L doppelt so groß als der obige Wert, also mit $3,4 \cdot 10^3$ Henry, anzusetzen ist, und zwar mit geringer und zu vernachlässigender Variation, da für die angegebenen Stromstärken die Permeabilität des Eisenkernes nahezu ihr Maximum hat.

Für die Funkenkonstante b habe ich für δ mm Funkenlänge die aus der linearen Beziehung folgenden Werte

$$b = 0,6 \delta \text{ Watt } ^1),$$

desgleichen für die meisten Funkenlängen für a die aus der Gleichung

$$a = 300 + 86,4 \delta \text{ Volt } ^1)$$

sich ergebenden Werte. Nur für die Funkenstrecken 3, 4 und 5 mm habe ich die wenig (um $\frac{1}{2}$ —2 Proz.) größeren Werte $a = \sqrt{4 b W}$ genommen, da die Berechnung dadurch erheblich vereinfacht, und die Übereinstimmung mit der Beobachtung etwas verbessert wurde.

Für die kleinste Funkenstrecke von 0,05 mm endlich habe ich $b = 0$ gesetzt und für a den aus der (3) für $b = 0$, nämlich aus

$$(6) \quad q = q_0 - \frac{a L}{W^2} \log \left(1 + \frac{W^2 q_0}{a L} \right)$$

folgenden Wert (216 Volt) genommen, der die beobachteten Werte von q am besten wiedergibt. Wie man sieht, ist dieses nicht unerheblich kleiner als 300 Volt.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind mit den Beobachtungen in den Tab. 1—9 zusammengestellt und ergeben im allgemeinen eine befriedigende, bei den kleineren Funkenstrecken zum Teil eine gute Übereinstimmung, die nicht unwesentlich besser ist als in den von Hrn. Corbino mitgeteilten Versuchsreihen.

¹⁾ Vgl. A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 19. p. 671. 1906; 25. p. 51. 1908.

Tabelle 1.

$f = 0,005$ cm. $W = 44000$ Ohm. $p = 3400$ Henry.

$a = 216$ Volt. $b = 0$.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.- q ber.
Mikro-Coulomb			
48	3	3	0
100	5	11	-6
125	17	17	0
198	39	39	0
284	72	72	0
377	117	115	+2
525	190	195	-5
630	257	259	-2
798	367	368	-1
957	476	479	-3
1118	591	596	-5
1225	678	678	0

Tabelle 2.

$f = 0,05$ cm. $W = 43600$ Ohm. $p = 3400$ Henry.

$a = 343$ Volt. $b = 0,3$ Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.- q ber.
Mikro-Coulomb			
466	95	100	- 5
537	130	130	0
608	165	162	+ 3
697	215	206	+ 9
823	284	272	+12
947	360	343	+17
1069	441	417	+24
1138	519	489	+30
1289	593	558	+35
1362	641	608	+33

Tabelle 3.

$f = 0,1$ cm. $W = 44900$ Ohm. $p = 3400$ Henry.
 $a = 386$ Volt. $b = 0,6$ Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.- q ber.
Mikro-Coulomb			
592	188	188	0
724	201	198	+3
858	271	268	+3
998	352	346	+6
1122	428	432	-4
1306	542	536	+6
1811	541	539	+2

Tabelle 4.

$f = 0,15$ cm. $W = 44700$ Ohm. $p = 3400$ Henry.
 $a = 430$ Volt. $b = 0,9$ Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.- q ber.
Mikro-Coulomb			
582	109	107	+2
676	145	145	0
718	167	163	+4
857	228	228	0
1000	305	303	+2
1128	384	371	+13
1210	429	422	+7
1336	522	498	+24

Tabelle 5.

$f = 0,2$ cm. $W = 44000$ Ohm. $p = 3400$ Henry.
 $a = 473$ Volt. $b = 1,2$ Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.- q ber.
Mikro-Coulomb			
560	83	88	-5
725	142	156	-14
863	206	217	-9
995	277	281	-4
1140	353	358	-5
1270	434	431	+3
1345	493	474	+9
1852	485	478	+7

Tabelle 6.

$f = 0,3$ cm. $W = 45100$ Ohm. $p = 3400$ Henry.
 $a = 570$ Volt. $b = 1,8$ Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.- q ber.
Mikro-Coulomb			
576	68	66	+ 2
712	118	112	+ 6
849	175	179	- 4
980	231	236	- 5
1109	295	297	- 2
1191	347	337	+10
1246	377	367	+10
1326	425	408	+17

Tabelle 7.

$f = 0,4$ cm. $W = 44800$ Ohm. $p = 3400$ Henry.
 $a = 652$ Volt. $b = 2,4$ Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.- q ber.
Mikro-Coulomb			
600	56	73	-17
749	99	117	-18
892	153	168	-15
1056	231	233	- 2
1176	289	286	+ 3
1212	303	303	0
1291	344	341	+ 3
1355	385	373	+12

Tabelle 8.

$f = 0,5$ cm. $W = 45000$ Ohm. $p = 3400$ Henry.
 $a = 735$ Volt. $b = 3,00$ Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.- q ber.
Mikro-Coulomb			
804	96	123	-27
907	136	159	-23
1009	180	196	-16
1118	230	239	- 9
1198	270	276	- 6
1231	288	237	+ 1
1335	340	335	+ 5

Tabelle 9.

 $f = 0,6 \text{ cm. } W = 44400 \text{ Ohm. } p = 3400 \text{ Henry.}$ $a = 818 \text{ Volt. } b = 3,60 \text{ Watt.}$

q_0	q beob.	q ber.	q beob.- q ber.
Mikro-Coulomb			
814	86	105	-19
937	131	144	-13
1014	165	169	-4
1038	175	178	-3
1122	210	208	+2
1146	219	218	+1
1209	241	241	0
1218	248	247	+1
1245	263	256	+7
1329	313	289	+24

Die Bedeutung dieser Übereinstimmung liegt natürlich nicht darin, daß die Beobachtungen sich durch die vier Konstanten enthaltende Formel überhaupt darstellen lassen — in der früheren Arbeit habe ich durch eine empirische zweikonstantige Gleichung einen noch besseren Anschluß an die Beobachtungen erzielt —, sondern darin, daß hier Konstanten benutzt wurden, die auf anderem Wege, aus anderweitigen Beobachtungen erhalten wurden. Insofern darf man immerhin eine Bestätigung der Theorie über das Verhalten der Funkenstrecken auch in diesen Beobachtungen sehen.

Es lag der Versuch nahe, die beiden Konstanten der früher aufgestellten empirischen Beziehung zwischen q und q_0

$$(7) \quad q = \frac{q_0 - b}{1 + \frac{c}{q_0}} \quad 1)$$

auf die Funkenkonstanten, den Widerstand und die Selbst-

1) Vgl. A. Heydweiller, Wied. Ann. 38. p. 544, Formel (3). 1889.

induktion zurückzuführen durch Vergleichung mit den Gleichungen (3) und (4).

Aber dieser Versuch gelingt nicht, da die Formel (7) mit den letzteren nicht vereinbar ist, wie man sofort erkennt, wenn man aus (7) einerseits, aus (3) oder (4) andererseits den Differentialquotienten dq/dq_0 bildet und die entstehenden Ausdrücke einander gleichsetzt.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung in den Tab. 1—9 im allgemeinen zwar nicht erheblich sind, zum Teil aber doch die Beobachtungsfehler überschreiten und einen Gang aufweisen.

Durchweg verlaufen — auch bei Hrn. Corbinos Reihen — die berechneten q, q_0 -Kurven flacher als die beobachteten. Das deutet noch auf einen entschiedenen Mangel der Theorie hin. Hr. Corbino hat bereits einige mögliche Gründe für diese Abweichungen diskutiert. Ich möchte diesen noch hinzufügen die Inkonstanz der Selbstinduktion, die bei meinen Versuchen zwar nicht erheblich war, wie schon bemerkt, aber doch einen Teil der Abweichungen erklären könnte.

Vielleicht ist bei Hrn. Corbinos Versuchen die Abhängigkeit der Selbstinduktion von der sekundären Stromstärke i_2 auch größer gewesen als bei den meinigen.

Es sei aber noch auf einen weiteren Umstand hingewiesen. Die Gleichung (1) $v = a + \frac{b}{t}$ gibt die Charakteristik der Glimm- und Funkenentladung nur unter Vernachlässigung eines Anfangszustandes, eines aufsteigenden Astes, der dem durch (1) dargestellten absteigenden vorausgehen muß, dessen Existenz für die Glimmentladung auch bereits durch mehrfache Untersuchungen für sehr kleine Stromstärken festgestellt ist. Daß man ihn in vielen Fällen vernachlässigen kann, beruht auf der sehr kurzen Dauer dieses Anfangszustandes im Vergleich zu der Gesamtdauer der Entladung; aber es ist doch die Frage, ob diese Vernachlässigung immer mit ausreichender Annäherung gestattet ist.

Ihn in Rechnung zu setzen, ist nicht möglich, so lange der analytische Ausdruck für diesen Teil der Charakteristik

nicht bekannt ist. Vielleicht ließe er sich durch einen exponentiellen Ergänzungsfaktor zum zweiten Summanden von (1) darstellen, so daß die vollständige Charakteristik die Form erhielte:

$$v = a + \frac{b}{t} (1 - e^{-ct^n}).$$

Aber die Berechtigung einer solchen Form wäre erst durch weitere Versuche zu prüfen.

Rostock, Physik. Institut, Juli 1908.

(Eingegangen 9. Juli 1908.)

10. Über die Disperston
des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot;
von F. Paschen.

Hr. H. Rubens¹⁾ berichtigt die Tabelle p. 133 meiner Arbeit²⁾, welche durch ein Versehen von mir mit mehreren Fehlern zum Abdruck gelangt ist. Ich bedauere dies Versehen um so mehr, als die Resultate von Rubens und Trowbridge bezüglich des Steinsalzes dadurch allerdings bedeutend fehlerhafter erscheinen mußten, als sie tatsächlich anzusehen sind, und danke Hrn. Rubens für die Richtigstellung. Da die letzten Ziffern in der Tabelle des Hrn. Rubens noch nicht ganz richtig sind, möge die Tabelle völlig richtig nochmals hier Platz finden. Ich hoffe, daß die übrigen Zahlentabellen meiner Arbeit, welche unabhängig mehrfach gerechnet sind, fehlerfrei sein werden.

*Steinsalz. Vergleich mit Rubens und Trowbridge:*³⁾

$\lambda(\mu)$	R. u. T.	P. Fl. I	Fl. I — R. u. T.	
			richtig	früher
,589 ⁴⁾	1,5441	1,544316	+ 0,00021	+ 0,00021
9,95	1,4951	1,49520	+ 0,00010	+ 0,00094
11,88	1,4805	1,48106	+ 0,00056	+ 0,00056
13,96	1,4627	1,46234	— 0,00036	— 0,00180
15,89	1,4410	1,44186	+ 0,00036	+ 0,00026
17,93	1,4148	1,41497	+ 0,00017	+ 0,00017

Meine Meinung über die Dispersionsbestimmungen des Hrn. Rubens und seiner Schüler gründet sich auf die richtige Tabelle, die entsprechende bei Sylvin und die Fehler bei kleineren Wellenlängen. Sie wird durch den jetzigen Nachweis des Hrn. Rubens, daß die Fehler mehr konstanter als zufälliger Art seien, nicht geändert. Durch die Benutzung der Rubensschen Brechungsexponenten von Steinsalz entstehen bei W. J. H. Moll⁵⁾ für Wellenlängen zwischen 1 und 4 μ Fehler

1) H. Rubens, Ann. d. Phys. 26. p. 615. 1908.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 26. p. 120. 1908.

3) H. Rubens u. J. Trowbridge, Wied. Ann. 60. p. 733. 1897.

4) Gerechnet mit dem mittleren λ der zwei Natriumlinien 0,58932 nach Rowlands Wellenlängenskala.

5) W. J. H. Moll, Arch. Néerland. des Sc. Exactes et Nat. Ser. II. T. XIII. p. 100.

von 2—3 Proz. Ich habe betont, und wiederhole es, daß die Fehler bei größeren Wellenlängen der verwendeten Versuchsanordnung durchaus entsprechen, daß die Messungen aber den Vorzug haben, „bis zu außerordentlich langen Wellen zu reichen“.

Wenn ich sagte, „daß die Rubensschen »Reststrahlen«-Wellenlängen entweder zu fehlerhaft sind, oder daß . . ., als daß ihre Werte in die Dispersionsgleichungen übernommen werden könnten“, so habe ich dies unmittelbar danach begründet durch den nicht bekannten Verlauf des kontinuierlichen Spektrums und die nicht bekannte selektive Absorption der Thermosäule, von welchen zwei Gründen Hr. Rubens den ersten, wie es scheint, anerkennt. Ich meine nicht, daß in meinem Satze eine jedenfalls in keiner Weise beabsichtigte „Irreführung“ zu erblicken ist, und glaube mich in völliger Übereinstimmung mit Hrn. Rubens zu befinden bezüglich der möglichen Abweichungen zwischen Beobachtung und wahrem Schwerpunkt des Gebietes metallischer Reflexion. Diese Abweichung hatte ich als Fehler der Beobachtung bezeichnet, was Hr. Rubens als „irreführend“ zurückweist.

Anm. 4 p. 620 meint Hr. Rubens, daß die Gleichung von Martens mit $\lambda_3 = 61,1 \mu$ meine Beobachtungen im Ultrarot nahezu ebenso vollkommen darstelle, wie meine Gleichung. Wenn dies der Fall wäre, hätte ich die mühsame Berechnung der neuen Formeln unterlassen. Es ist aber erstens der Anschluß der Martensschen Formel im Ultrarot nicht ein so guter, wie der meiner Formel. Vor allem aber werden durch die Martenssche Formel die um 0,00006 zu korrigierenden Martensschen Brechungsexponenten im Sichtbaren und Ultraviolett nicht mit dargestellt.

Nach meiner Rechnung ist der Anschluß mit $\lambda_3 = 61,1 \mu$ nicht so gut, wie mit $57,4 \mu$. Ich glaube allerdings, daß die Differenz innerhalb der Fehler liegen möge, nämlich der Fehler der Dispersionsmessungen, der Dispersionsberechnungen und der Reststrahlenmessung. Die Gründe des Hrn. Rubens überzeugen mich nicht, daß diese Differenz außerhalb seiner Fehler bei der Bestimmung der Reststrahlenwellenlänge des Sylvins liegt.

Wie weit die beobachtbaren Reststrahlenmaxima tatsächlich mit den Wellenlängen der die Dispersion regelnden Eigenschwingungen zu identifizieren sind, bleibt wohl eine offene Frage.

(Eingegangen 11. Juli 1908.)

**11. Diffraktion und Reflexion,
abgeleitet aus den Maxwell'schen Gleichungen;
von W. v. Ignatowsky.**

§ 10. Fortsetzung.

In meiner letzten Arbeit¹⁾ auf p. 117 ist gesagt: „Was die Werte von \mathfrak{E}_m und \mathfrak{H}_z ²⁾ anbelangt, so bleibt hierfür derselbe Ausdruck (10) § 2 gültig.“ Dies ist nicht richtig und ich will hier diese Werte für \mathfrak{E}_m und \mathfrak{H}_z ableiten, welche den in § 10 gemachten Voraussetzungen entsprechen.

Bezeichnen wir durch Z' und durch S die Tentoren der zur Z -Achse bzw. zu \mathfrak{z}_0 parallelen Komponenten der elektrischen Kraft (unter Weglassung des Faktors $e^{i\omega t}$) so erhalten wir statt den entsprechenden Ausdruck auf p. 115:

$$\nabla \mathbf{r}_0 \nabla \mathbf{n}_0 \mathfrak{E}' = Z' (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{r}_0 \mathfrak{f} - \mathfrak{f} \cdot \mathbf{r}_0 \mathbf{n}_0) + S (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{r}_0 \mathfrak{z}_0 - \mathfrak{z}_0 \cdot \mathbf{r}_0 \mathbf{n}_0).$$

Es wird sein

$$\mathbf{r}_0 \mathbf{n}_0 = \frac{R}{r} \cdot \mathfrak{R}_0 \mathbf{n}_0,$$

$$\mathbf{r}_0 \mathfrak{z}_0 = \frac{R}{r} \cdot \mathfrak{R}_0 \mathfrak{z}_0$$

und deshalb

$$\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{r}_0 \mathfrak{z}_0 - \mathfrak{z}_0 \cdot \mathbf{r}_0 \mathbf{n}_0 = \frac{R}{r} \nabla \mathfrak{R}_0 \nabla \mathbf{n}_0 \mathfrak{z}_0 = - \frac{R}{r} \nabla \mathfrak{R}_0 \mathfrak{f}.$$

Der Ausdruck (31) bleibt bestehen, aber für \mathfrak{E}_m und \mathfrak{H}_z erhalten wir aus (28), ganz analog wie wir (31) erhalten haben:

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_m &= \mathfrak{E}_{1m} - \frac{p e^{i\omega t}}{2\pi} \int \mathbf{n}_0 \mathfrak{E}'_m \cdot \mathfrak{R}_0 Q_1(Rp) ds - \frac{i\omega e^{i\omega t}}{2\pi} \int \zeta \cdot \mathfrak{z}_0 \cdot Q_0(Rp) ds \\ &\quad - \frac{p e^{i\omega t}}{2\pi} \int S \cdot Q_1(Rp) \nabla \mathfrak{R}_0 \mathfrak{f} ds, \end{aligned} \right.$$

1) W. v. Ignatowsky, Ann. d. Phys. 25. p. 99. 1908.

2) In der zitierten Arbeit steht fälschlich \mathfrak{H}_m statt \mathfrak{H}_z .

$$(33) \left\{ \begin{aligned} \xi_z &= \xi_{1z} + \frac{pe^{i\omega t}}{2\pi} \int \zeta \cdot Q_1(Rp) V \Re_0 \xi_0 ds - \frac{ip^2 e^{i\omega t}}{2\pi\omega} \int S \cdot Q_1(Rp) ds \\ &\quad - \frac{1 \cdot ip e^{i\omega t}}{2\pi\omega} \int \frac{S \cdot Q_1(Rp) ds}{R} \end{aligned} \right.$$

Da $\text{curl } V \Re_0 \mathbf{t} = \mathbf{t}/R$ ist, weil hierbei der Aufpunkt beweglich gedacht ist. Nur wenn S verschwindet geht (33) in (10) § 2 über.

Gießen, den 25. Juli 1908.

(Eingegangen 27. Juli 1908.)

R p) d.

be-
(10)

Fig. 2a

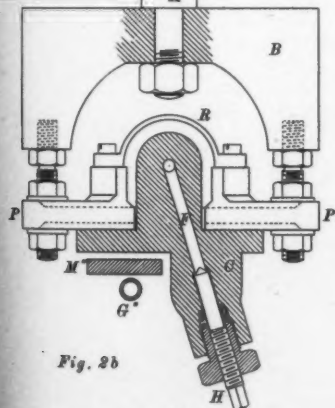
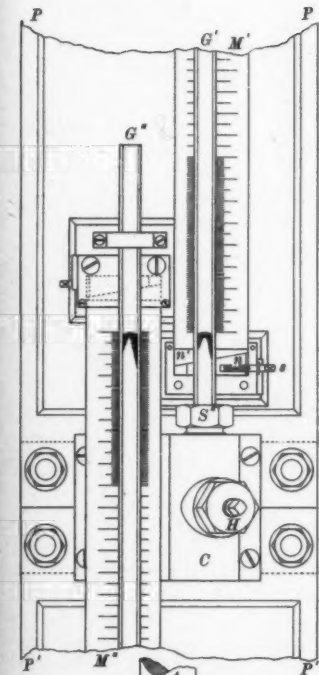


Fig. 2b

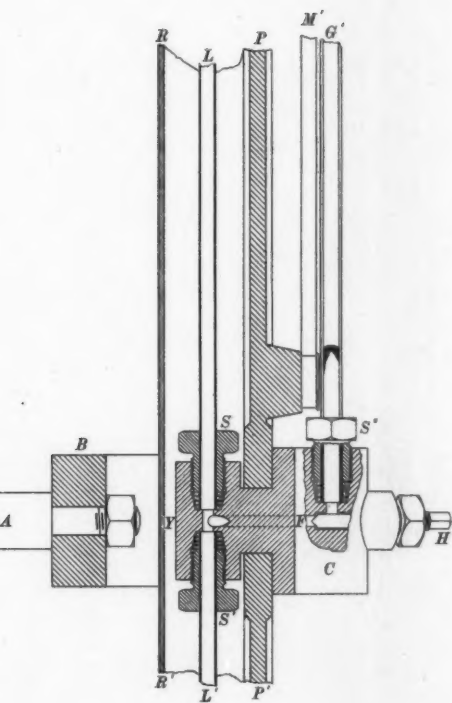


Fig. 2c

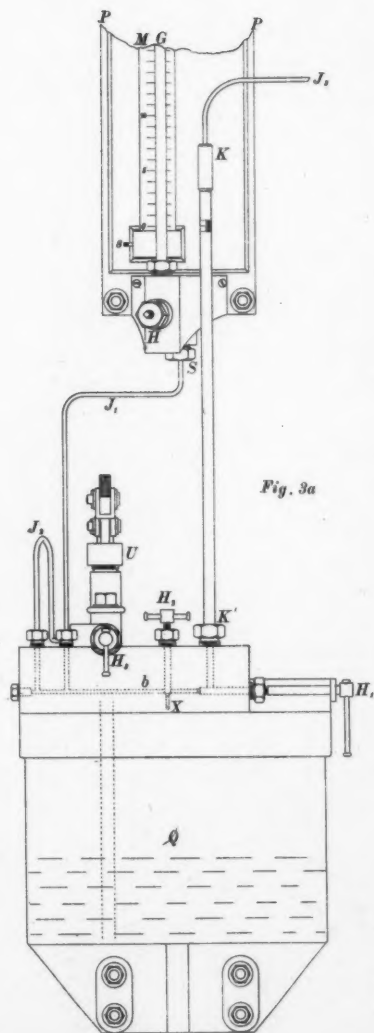
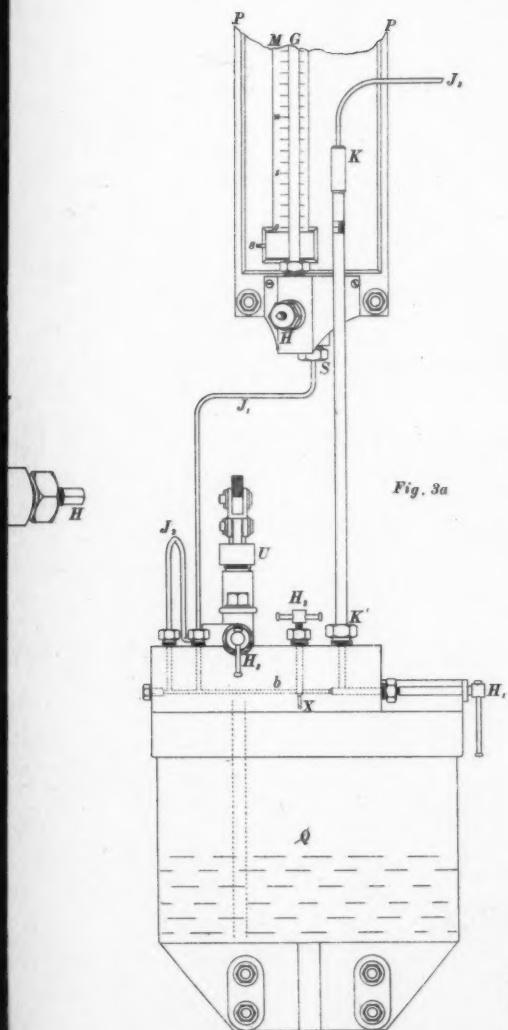
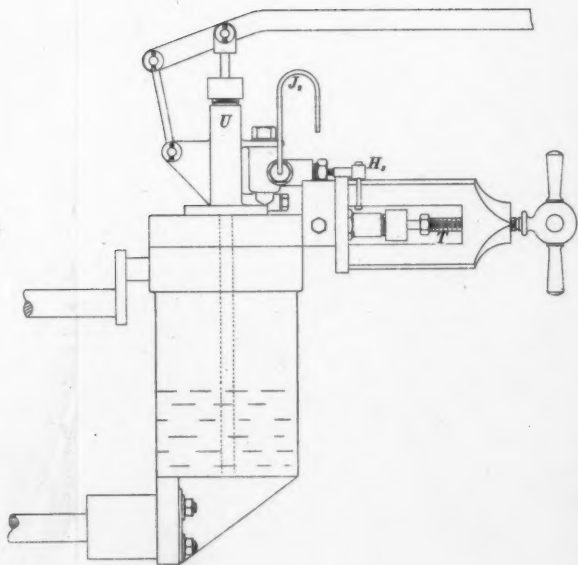


Fig. 3a



L. Holborn u. F. Henning.

Fig. 3b



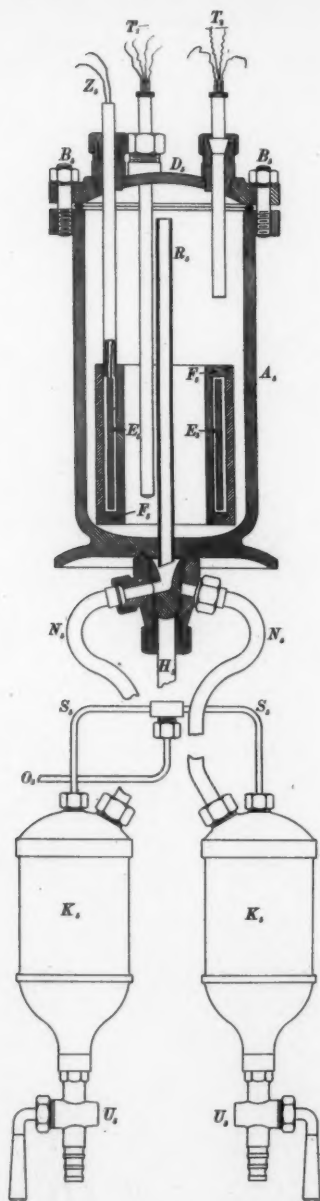
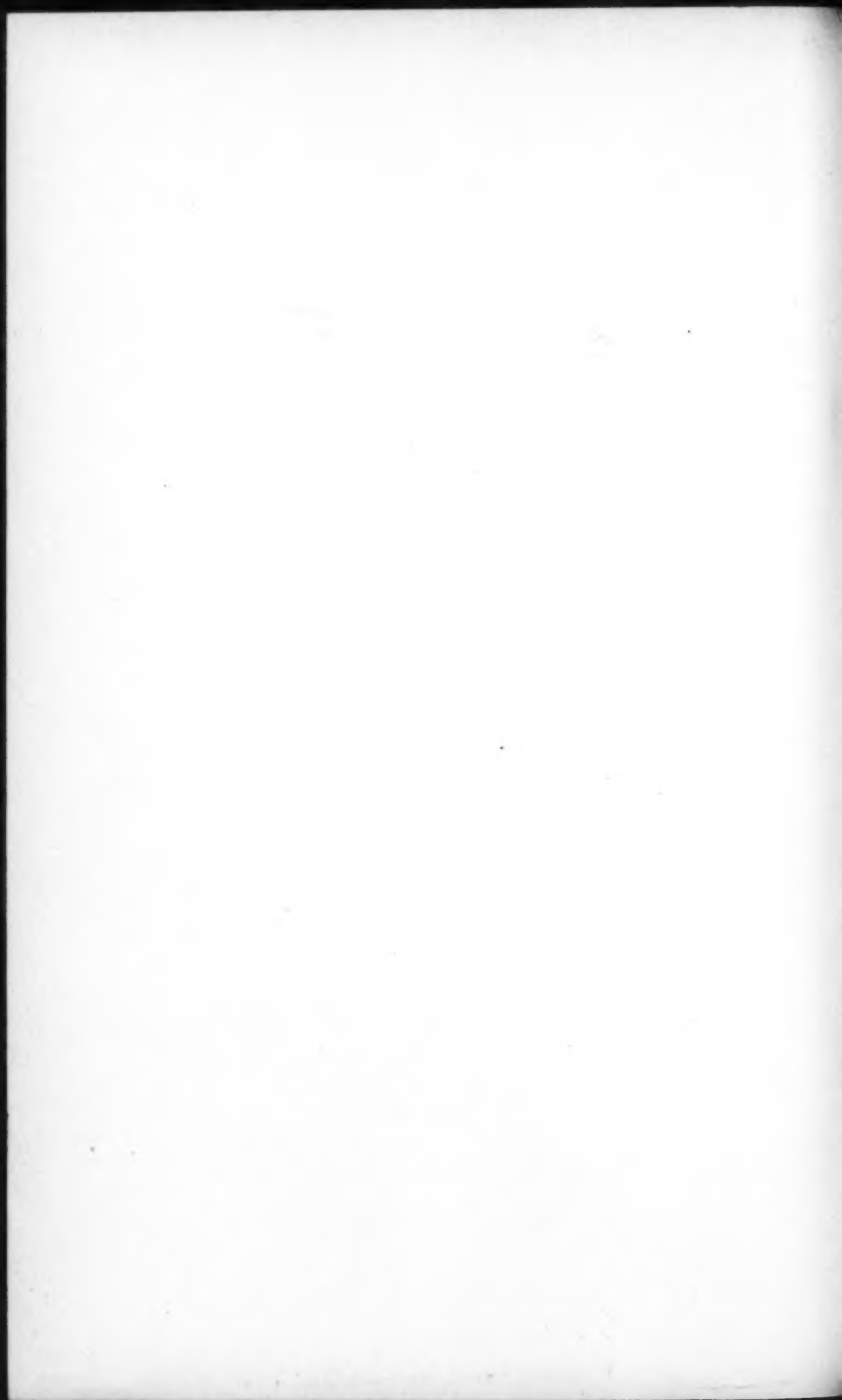


Fig. 5

L. Holborn u. F. Henning.



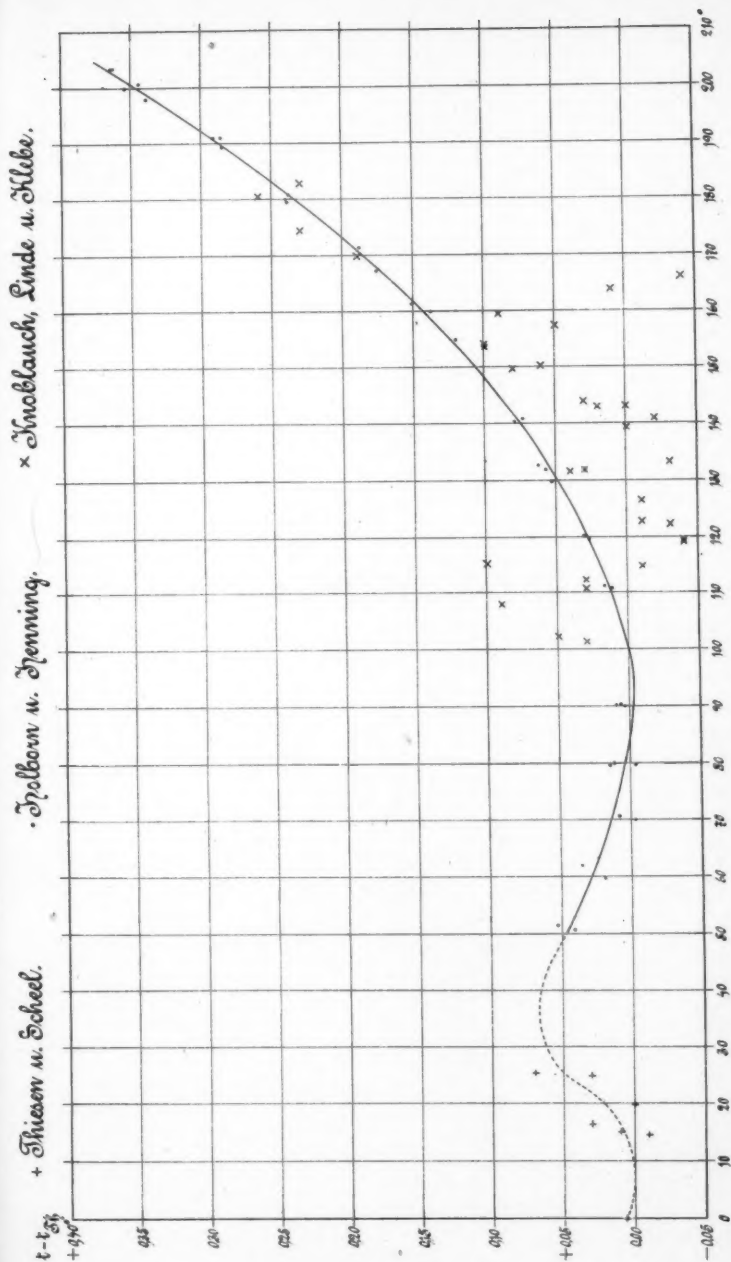
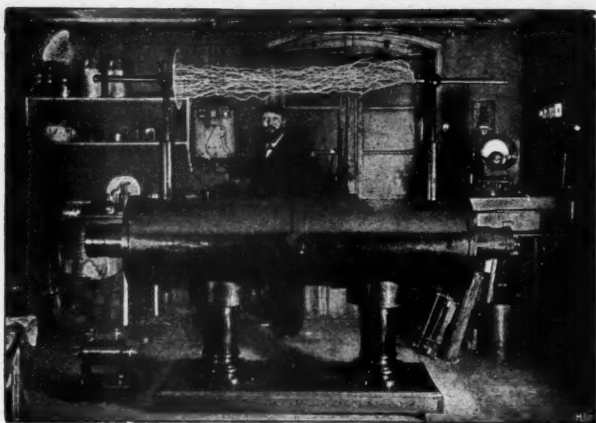


Fig. 8.







Induktorium 120 cm Funkenlänge, betätigt mit unserm Kollektor-Unterbrecher, Expositions-
dauer 1 Sekunde. Links unten: Induktorium 10 cm Funkenlänge.

Unsere Induktorien eignen sich hervorragend zum Laden
großer Kapazitäten, sowohl mit Wechselstrom ohne Unter-
brecher, als mit unterbrochenem Gleichstrom.

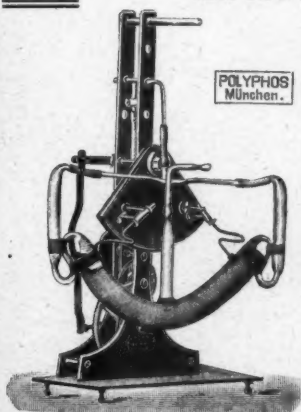
Fr. Klingelfuss & Co., Basel.

Polyphos Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H. **München**
..... Schillerstraße 16

Neu!

**Automatisch wirkende
Quecksilberluftpumpe**

nach Dr. U. v. Reden. D. R.-Patent.



POLYPHOS
München.

Urteil des Hrn. Prof. Dr. Dimroth
über eine im Kgl. Chem. Staats-
laboratorium zu München in Betrieb
befindliche v. Reden-Pumpe:

„Auf Ihre Anfrage teile ich
Ihnen mit, daß nach den Erfah-
rungen, die wir bis jetzt mit der
v. Reden-Pumpe gemacht haben, sie
sich recht vorzüglich bewährt. Sie
arbeitet rasch und zuverlässig und
gibt auch bei Verwendung von Schlauch-
verbindungen noch leicht Kathoden-
lichtvakuum. Für chemische Labo-
ratorien eignet sie sich wohl beson-
ders gut, da sie leicht auseinander-
zunehmen und zu reinigen ist, im
Falle d. Quecksilber durch Dämpfe
usw. verunreinigt worden ist.“

Preis M. 100.—

Benötigtes Quantum Hg ca. 3 kg.

Wiederverkäufer an allen größeren Plätzen gesucht.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O.

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und -Optik.

Gegründet 1890.

Größte Spezial-Fabrik für Luftpumpen

zu wissenschaftlichen Zwecken.

Rotierende Quecksilber-Pumpe

höchster Leistung

(System Pfeiffer)

für

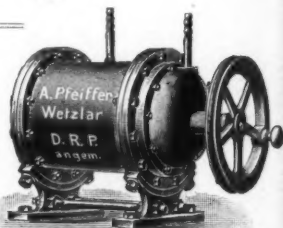
Hand- und Motorantrieb.

Ohne Glas, ohne Porzellan, ohne Gummi,
vollkommen unzerbrechlich und unzerstörbar!

Leistung: 2 l-Röhre in 70 Sekunden von 5 mm Hg-Druck auf hartes Röntgenvakuum (150 mm Parallelfunken); von atm. Druck ab dieselbe Verdünnung in 130 Sekunden! Vollkommenste und widerstandsfähigste Pumpe für höchste Verdünnung!

Bemerkung.

Die Stahltrommel ist gegen die Einwirkung ätzender Flüssigkeiten und Dämpfe im Betrieb und bei etwa nötiger Reinigung vollkommen geschützt, und sicher gegen Risse, wie sie durch heiße Reinigungsmittel und beim Eintrocknen feuchter Verunreinigungen (Auswittern) in der Porzellanglasur entstehen und die Porzellantrommeln mit der Zeit undicht machen.



Komplette Pump-Einrichtung für Hand- und Motorbetrieb auf fahrbarem Tisch ($\frac{1}{2}$ P.S.).

Alleinvertrieb und
Alleinberechtigung

zur Fabrikation der

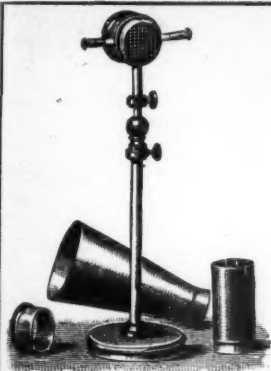
=== Geryk- === Öl-Luftpumpen

D.R.P. in Deutschland.

Neu! Präzisions-
Vakuummeter

D.R.G.M. nach Reiff.

Ohne Gummi! Ganz aus Glas!
(Physik. Zeitschr. 8, p. 124, 1907.)



Leppin & Masche

Berlin SO. Engelufer 17.

————— Fabrik —————
wissenschaftlicher Instrumente.

Spezialität:

Anfertigung sämtlicher physika-
lischer und chemischer Apparate,
sowie Ausrüstung
kompletter Laboratorien.

Hartmann & Braun, A.-G., Frankfurt a. M.

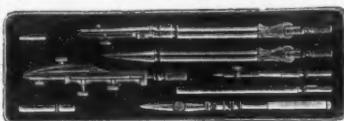
Elektrische und magnetische Meßinstrumente und Hilfsapparate.

Königl. Preussische Goldene Staatsmedaille.



Kompensationsapparat mit Kurbelschaltung.

Kataloge auf Verlangen zur Verfügung.



Präzisions-Reisszeuge

Astronomische Uhren,
Compensationspendel.

Clemens Riefler

Fabrik mathemat. Instrumente
Nesselwang u. München.
Gegründet 1841.

Grand Prix: Paris 1900
St. Louis 1904

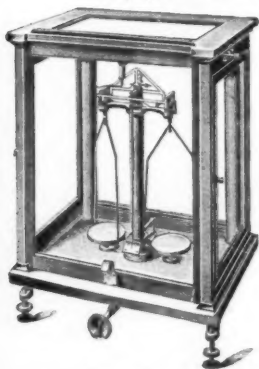
Illustrierte Preislisten gratis.

Wilh. Spoerhase vorm. C. Staudinger & Co.
Giessen, Hessen.

Gegründet 1842.

Präzisionswagen und Gewichte

zu physikalischen, chemischen und technischen Zwecken.



Mit höchsten Preisen ausgezeichnet auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Spezialität:

Analysenwagen, Probierwagen.

Neuheit! Ungleicharmige Präzisionsstarirwage

nach Dr. Mach, f rasch auszuführende Wägungen.

Nach kurzer Übung sehr beschleunigtes Arbeiten.

Siehe auch Chemiker-Ztg. 1903. S. 22.

Illustrierte Kataloge in deutsch, französisch und englisch kostenfrei.

Ateliers E. DUCRETET (F. DUCRETET & E. ROGER) Succ^{rs}.
PARIS — 75 rue Claude-Bernard 75 — PARIS

GRANDS PRIX { PARIS 1889 — Anvers 1894 — Bruxelles 1897 — PARIS 1900
St. Louis 1904 — Liège 1905 — Milan 1906, Membre du Jury

CABINETS DE PHYSIQUE COMPLETS (Catalogues illustrés)

TÉLÉGRAPHIE SANS FIL: Les procédés de T. S. F. DUCRETET avec dispositifs d'accord, sont maintenant utilisés pour les grandes distances aussi bien en France qu'à l'Etranger. (Tarifs spéciaux à la demande.)

TÉLÉPHONES HAUT-PARLEURS (Brevets Ducretet)
MICROPHONE PUISSANT GAILLARD-DUCRETET
TÉLÉMICROPHONOGRAPHE DUCRETET

Transformateur électrolytique de Faria, redresseur des courants alternatifs.

SIEMENS & HALSKE

WERNERWERK

BERLIN-NONNENDAMM



Kürzlich erschienen:

Preisliste Nr. 56:

**Elektrische Messinstrumente
für Laboratorien und Montage**

Diese reich illustrierte Liste,
welche sämtliche Neuerungen
auf diesem Gebiet enthält,
stellen wir Interessenten auf
Wunsch gern kostenlos zur
Verfügung

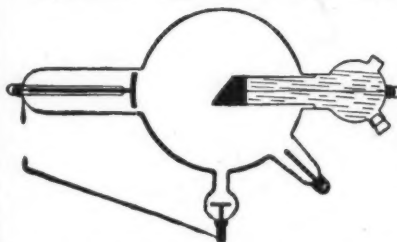
C. H. F. MÜLLER, Hamburg

Bremerreihe 24.

Telegr.-Adr.: Florensius Hamburg.

Fernsprecher Amt III, 687.

Spezial-Fabrik für Röntgenröhren



Neukonstruktion:

Wasser- kühlröhre

No. 14 L

nach Prof. Dr. Walter.

D.R.-P. 113 430, 176 003,
161 514

U. S. P. u. Engl. Pat.

In allen Stellungen verwendbar! Geeignet für Durchleuchtungen
von unten für operative und diagnostische Zwecke.

(Albers-Schönberg: Die Röntgentechnik. II. Auflage.)

Illustrierte Preisliste, enthaltend verschiedene Neuerungen, bitte einzufordern!

Spindler & Hoyer, Göttingen

Werkstätte für Präzisionsmechanik

Apparate für luftelektrische und radioaktive Messungen

nach Dr. H. Gerdien und Dr. H. W. Schmidt-Gießen

Registrierende Erdbebenpendel

nach Prof. Dr. Wiechert

Hochspannungsbatterie

nach Dr. Krüger

Kataloge: englisch, deutsch, französisch, gratis und franko

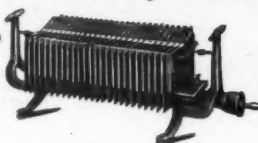
Güleher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vorteilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Konstante
elektromotorische
Kraft.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffekt.



Keine Dämpfe
kein Geruch.

Keine Polarisation, da-
her keine Erschöpfung.

Betriebsstörungen
ausgeschlossen.

Alleinige Fabrikanten:

Julius Pintsch, Aktiengesellschaft, Berlin O., Andreasstr. 71/73.

Leipziger Glasinstrumentenfabrik

Robert Goetze Leipzig

Telefon Nr. 8696

Härtelstraße 4.

Telefon Nr. 8696

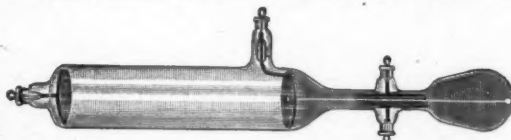
Eigene Filiale in Halle a. S., Bergstr. 6.

Werkstätte für physico-chemische Apparate
nach Beckmann und Ostwald-Luther.

Hauptnormalthermometer. Araeometer. Normal-Meßgeräte.

Spektralröhren mit allen Gasen und Edelgasen.

Vakuumröhren aller Arten und neuester Konstruktionen.



Kanalstrahlröhren nach Goldstein, Wien usw.

Man verlange Preislisten.

Günther & Tegetmeyer, Braunschweig.

Werkstatt für wissenschaftliche und technische Präzisions-Instrumente.

Weltausstellung St. Louis 1904 Goldene Medaille.

Transportable Apparate zur Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität nach **Exner**. Elektroskope mit innerer Isolation aus Bernstein, Natriumtrocknung und Einrichtung zum parallaxenfreien Ablesen (D.R.G.M.). Apparate zur Messung der Elektrizitätszerstreuung in der Luft. Zambonische Säulen. Hochspannungs-Trockensäulen (D.R.G.M.). Instrumentarien zur Bestimmung der Radioaktivität von Luft- und Bodenproben. Quadrantenelektrometer, Aktinometer (Neukonstruktion). Wasserstrahlduplikatoren nach **Elster** und **Geitel**. Hochspannungselektroskope (**Braunsches** Prinzip) mit innerer Isolation und Natriumtrocknung nach **Elster** und **Geitel**. Transportable Elektronen-Aspirationsapparate nach **Ebert** nebst Zusatzkondensatoren zur Bestimmung der Ionengeschwindigkeiten und des elektrischen Leitvermögens der Luft nach der Methode **Maue**. Kondensatoren nach **Harms** zur Bestimmung der Kapazitäten von Elektrometern.

E. Leitz : Wetzlar

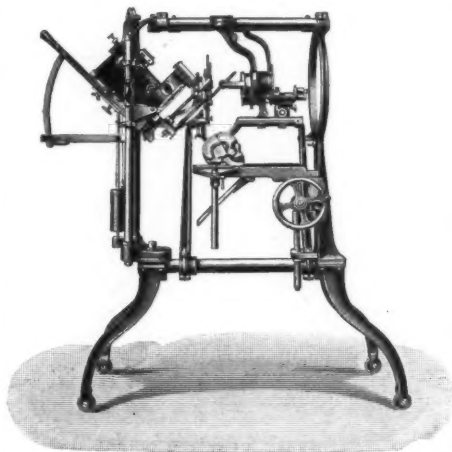
Berlin NW.

Frankfurt a. M.

Luisenstr. 45

Neue Mainzerstr. 24

London, St. Petersburg, New York, Chicago.



Universal-Projektionsapparat

**Apparate für physikalische Projektionen,
Epidiaskope, Mikroskope, Ultra-Mikroskope,
Mikrophotographische Apparate.**

Man verlange gratis: Katalog 42 A.

Ehrhardt & Metzger Nachf. (Inhaber: K. Friedrichs.) — Darmstadt. —

Fabrik und Lager chemischer, elektrochemischer und physikalischer Apparate und Gerätschaften.

Komplette Einrichtungen chemischer und physikalischer Laboratorien. Mikroskopische Utensilien. Sterilisierungsapparate. Brutschränke. Resistenzglas. Weber'sches Glas. Jenaer und Böhmisches Glaswaren.

Spezialapparate für Elektrochemie und Physik.

Mechanische Werkstätten. Tischlerei.

Chemikalien erster Firmen zu Originalpreisen.

Vielfache Auszeichnungen. — Export nach allen Weltteilen.

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890

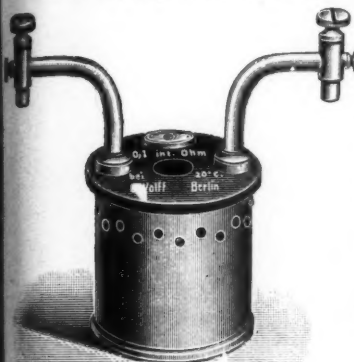
Präzisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode
der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde,
Juli 1890, Januar 1890, Nov.-Dezember 1890.)

Normalwiderstände von 100000—0,00001 Ohm für genaue Widerstandsvergleichen und für Strommessungen bis 10000 Amp. Rheostaten, Wheatstonesche Brücken, Thomsonsche Doppelbrücken für alle Meßbereiche mit Stöpsel- od. Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — Kompensationsapparate für genaue Spannungsmessungen. — Kompensationsapparat zugleich Wheatstonesche Brücke. — Normalelemente, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präzisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin Draht und Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

Illustrierte Preisliste.



**Keiser & Schmidt, Berlin-Charlottenburg 2,
Charlottenburgerufer 53/54.**



Neues hochempfindliches Spiegelgalvanometer, Präzisionswiderstände, Meßbrücken, Kompensationsapparate, Präzisions-Ampère- und Voltmeter für Laboratorien und Schalttafeln, Galvanometer, Funkeninduktoren, Kondensatoren, Rubenssche Thermosäulen, Pyrometer bis 1600° C., Elemente, Kohlensäurebestimmungsapparate.

Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller, Bonn

Fabrik und Lager chem. Apparate und Utensilien.

Spezialitäten:

Elektrische Röhren (Röntgen-, Braunsche-, Tesla-, Spektral-Röhren).

Quecksilberluftpumpen, einfache und automatisch wirkende, nach Boltwood, Geissler, Gaede, Jaumann, Kaufmann, Schou, Sprengel, Schuller, Töpler-Hagen u. a.

Gas-Untersuchungs-Apparate nach Bunsen, Bunte, Fischer, Hempel, Lunge, Orsat, Pettersson u. a.

Normal-Thermometer, Aräometer, Maßanalytische Geräte.

Kataloge auf Verlangen.

SOCIETE GENEVOISE

pour la Construction

D'INSTRUMENTS DE PHYSIQUE ET DE MECANIQUE

Genf. 5 Chemin Gourgas.

Kreis- und Längentheilmaschinen, Comparatoren, Kathetometer, Mikrometrische Schrauben, Normalmaasse,

Normalmeter

in verschiedenen Längen, aus Nickelstahl (Invar), Nickel, Bronze, in der H-Form, 5 Meter lang in Invar.

Höchste Garantie der sauberen Ausführung der

exaktesten Arbeiten.

Astronomische, optische, elektrische Instrumente.

Vollständige Ausstattung für Universitäten.

Funkentelegraphische Apparate (hohe Frequenz), nach Tesla, Oudin etc.

☛ Kataloge zur Verfügung. ☚

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Das mechanische Potential

nach Vorlesungen von L. Boltzmann bearbeitet und

Die Theorie der Figur der Erde.

Von Hugo Buchholz.

Zur Einführung in die höhere Geodäsie. (Angewandte Mathematik). I. Teil. XVI u. 470 Seiten. Mit 137 Textfiguren. 1908. broch. M. 15.—; geb. M. 16.—.

Der vorliegende Band enthält außer den geodätischen Fundamentaluntersuchungen für die Oberfläche des Erdsphäroids eine zusammenhängende Darstellung der klassischen mechanischen Theorie der Figur der Erde nach Clairaut und Laplace. Von besonderem Interesse dürfte auch der einleitende Teil des Werkes sein, in dem Verfasser den Inhalt einer Vorlesung seines verstorbenen Lehrers Ludwig Boltzmann über das mechanische Potential als Voraussetzung der potentialtheoretischen Bestimmung der Erdfigur darstellt.



FERDINAND ERNECKE.

Hoflieferant Sr. Majestät des Deutschen Kaisers und Königs.

Mechanische Präzisionswerkstätten.

Eigene Maschinentischlerei, Schlosserei, Lackiererei, Façondreherei usw.

Begründet 1859. mit Elektromotorenbetrieb. Begründet 1859.

Ringbahnstr. 4. **Berlin-Tempelhof** Ringbahnstr. 4.

Älteste Spezialfabrik

zur Herstellung physikalischer Unterrichts-Apparate.

Bau-Abteilung:

Vollständige Einrichtung physikalischer und chemischer Lehrsäle, Laboratorien, Vorbereitungs- und Sammlungszimmer.

Preisliste Nr. 19 über Einrichtungsgegenstände,
sowie ausführliche Voranschläge auf Wunsch kostenlos.

Abteilung Schalttafelbau: Entwurf und Ausführung von Stark- und
Schwachstromschalttafeln für Stromstärke- und Spannungsregulierung.

R. Burger & Co., Berlin N. 4.

Chausseestrasse 8.

Telephon: Amt III 171.

Telegramm-Adr.:

Vakuumglas Berlin.

Goldene Medaille

1904 St. Louis

Ehren-Diplom

1906 Mailand

Spezialfabrik

für physikalische Glasapparate und Instrumente.

Transportbehälter für flüssige Luft

Preisliste gratis und franko.



MAX KOHL, Chemnitz i. S.

Max Kohl

Werkstätten für
Präzisionsmechanik u. Elektrotechnik

Physikalische Apparate
Laboratoriums-Einrichtungen
Röntgen-Einrichtungen
Elektrotechnische Anlagen
Apparate für die Textil-Industrie



Neues Tischlerei und Montagegebäude
für 200 Arbeiter

Hauptgebäude für Metallarbeiter (ca. 300 Arbeiter)
Betriebsstärke 280 H.P.

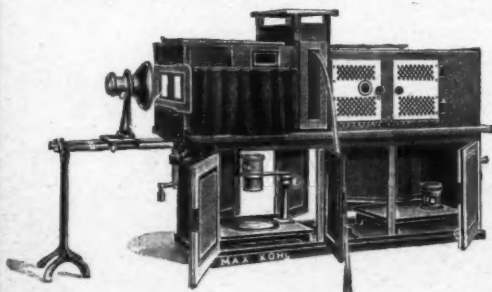
liefert als langjährige Spezialität:

Physikalische und chemische Einrichtungsgegenstände für Schulen, wie z. B. Experimentiertische nach Prof. Dr. Weinhold und Prof. Arendt, Fensterverdunkelungen, Oberlichtverdunkelungen für Elektromotor- und Handbetrieb, Abzugsröhrchen mit Gas- und Wasserleitungseinbau, Wandtafelgestelle, Projektionsrollschirm mit oder ohne Elektromotorbetrieb.

Vollständige Einrichtungen
von physikalischen und chemischen Auditorien
in gediegener, zweckmäßiger Ausführung.

Derartige komplette Einrichtungen wurden jetzt u. a. für das *I. Chemische Institut der Universität Berlin, Hofmann-Haus Berlin, Laborat. f. angew. Chemie der Universität Leipzig, Phys. Institut der Universität Leipzig, Ecole d. Mines du Hainaut, Mons (Belgien), Kommerzschnle Riga (Rußland), Technolog. Institut Tomsk (Sibirien), höhere Maschinen-Bauschnle Stettin u. v. a. m. geliefert.*

Im Auftrage des Reichs-Kommissars habe ich den Hörsaal der Deutschen Unterrichts-Ausstellung St. Louis für das Preuß. Kultus-Ministerium ausgestattet. Prämiert mit dem Grand Prix.



Neu! Neu!

Kohl's
Megadioskop

D.R.G.M.

Apparat zur Projektion
im auffallenden u. durch-
fallenden Licht, zur Mikro-
projektion, zur Projektion
mikroskop. Präparate, für
Polarisation, Spektral-
Analyse, Interferens und
Beugung des Lichts.

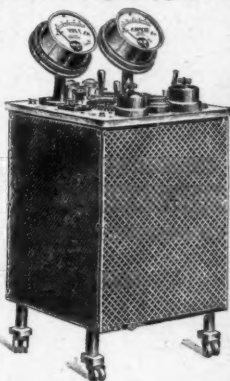
Vollkommenster Apparat der Gegenwart. * Man verlange Spezial-Prospekt.

MAX KOHL, Chemnitz i. S.



Arbeits- (Praktikanten-) Tische
in allen möglichen Ausführungen,
ganz den jeweiligen örtlichen Verhältnissen angepaßt.

Experimentier-Schalttafeln
für Lehranstalten u. Laboratorien, als Wandtableau und in Form fahrbarer Tische ausgeführt, gestatten die Verwendung des Stromes städtischer Centralen bis 110, 160, 220 Volt u. 20 oder 30 Amp. für alle im Experimentalunterricht vorkommende Arbeiten. Die Schalttafeln sind für kleine und große Stromstärken bei beliebigen Spannungen von 0,3 bis 110 resp. 220 Volt zu verwenden. Höhere Spannungen als wie eingestellt, treten auch bei Stromunterbrechung nicht auf. — Es ist damit also einem wirklichen, langgefühlten Bedürfnis abgeholfen.
1a. Referenzen. *Man verlange Spezial-Prospekt!*



Neu! Öl-Luftpumpen System Kohl, D.R.P. 169180. Neu!

Allein-Vertrieb und Alleinberechtigung zur Fabrikation.
Die Pumpe verdünnt bis auf 0,0006 mm und verspritzt während des Pumpens teils Öl! Sie eignet sich vorzüglich zum Auspumpen von Röntgen-Röhren.
Man verlange Spezial-Prospekt!

Neu! Demonstrationsapparat für Fernphotographie

nach
Prof. Dr. Arthur Korn, München.
Man verlange Spezial-Prospekt.



D. D. Thermoskope nach Kolbe
in neuester, verbesserter Ausführung.

Radiumbromid
von überraschender Wirkung;
chemisch rein.
Preis auf Anfrage.

Weltausstellung Lüttich 1905: **2 Grands Prix!**
Weltausstellung St. Louis 1904: **Grand Prix und Gold. Medaille,**
erhalten in der Sonderausstellung des Königl. Preuss. Unterrichtsministeriums in Berlin für die im Auftrage der Regierung ausgestellte Einrichtung eines physikalischen Hörsaales, letztere in der deutschen Unterrichtsausstellung, Abteilung: wissenschaftliche Instrumente.
Ehrendiplom der Ausstellung der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Düsseldorf 1898.
Goldene Medallion Leipzig 1897, Weltausstellung Paris 1900, Aussig 1903, Athen 1904.
Listen mit ausführlichen Kostenanschlägen, Beschreibungen, Referenzen usw. gratis und franko.

E. Leybold's Nachfolger

Cöln a. Rh.

Neu!

Neu!

Gaede-Pumpe

mit neuer Porzellantrommel

D. R. P. angemeldet.

Unzerbrechlich bei plötzlichem Eintreten von Luft.

(Vergl. Physikalische Zeitschrift. 8. Jahrgang. No. 23, p. 852.)

Garantierte Luftleere $\frac{1}{100000}$ mm.

Während die Pumpe unter **hohem Vakuum** steht, kann man durch Abreißen des Schliffes **plötzlich** Luft einlassen, ohne daß die Trommel Schaden leidet.

Dieser Versuch kann beliebig oft wiederholt werden.

Unsere neuen Ventiltrommeln haben vor Metalltrommeln den großen Vorzug, daß sie mit ätzenden Substanzen gereinigt werden können, was bei Metalltrommeln nicht zulässig ist.

Die neue Gaede-Pumpe
ist nur direkt von uns zu beziehen.

Alleinige Inseratenannahme durch: **Max Gelsdorf, Eberswalde.**

Mit je einer Beilage von **B. G. Teubner, Leipzig**, und der
Siemens-Schuckert-Werke, Berlin.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

